

**EXPERIMENTAL  
QUANTUM  
CHEMISTRY**

**BY**

**PÉTER HEDVIG**

**AKADÉMIAI KIADÓ · BUDAPEST 1975**

---

П. ХЕДВИГ

---

# ПРИКЛАДНАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*Перевод с английского*

канд. физ.-мат. наук  
**М. А. БРОДСКОГО**

и

канд. хим. наук  
**Э. Д. ГЕРМАНА**

*Под редакцией*

доктора хим. наук, проф.  
**А. М. БРОДСКОГО**

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1977

---

$\alpha$	диполента электрического поля в молекулах	$\sigma$	постоянная дипамагнитного экранирования в спектроскопии ЯМР
$\eta$	вязкость	$\sigma$	тип молекулярных орбиталей, собственные функции
$\Theta$	момент инерции	$\sigma$	спиновая координата
$\Theta^m$	полиномы Лежандра, сферические функции	$\sigma$	электропроводность
$\theta$	полярная координата		
$\lambda$	длина волны	$\tau$	химический сдвиг в спектрах ЯМР
$\lambda_e$	константа скорости внутренней электронной конверсии	$\tau$	время жизни ядерных состояний
$\lambda_\gamma$	константа скорости гамма-эмиссии	$\tau_e$	время диэлектрической релаксации
$\mu_m$	магнитный дипольный момент	$\tau_c$	время корреляции
$\mu_e$	электрический дипольный момент	$\tau_m$	время механической релаксации
$\hat{\mu}_m$	оператор магнитного dipольного момента	$\Phi$	полярная координата
$\hat{\mu}_e$	оператор электрического dipольного момента	$\Psi$	волновая функция электронов (орбиталь)
$\mu$	индексы для нумерации электронов	$\chi$	магнитная восприимчивость
$\mu_B$	магнетон Бора	$\Psi$	волновая функция
$\mu_T$	ядерный магнитный момент	$\omega$	условная частота
$\mu_{Jk}$	момент перехода между состояниями $J$ и $k$	$\omega(\sigma)$	спиновая функция (общий вид)
$\nu$	частота	$\nabla$	оператор градиента
$\nu$	индексы для нумерации электронов	$\nabla^2$	оператор Лапласа
$\tilde{\nu}$	волновое число	$\delta(\ )$	вариация от ( )
$\pi$	молекулярная орбиталь	$\langle \ )_{av}$	среднее значение
$\rho$	плотность, электронная плотность, спиновая плотность	$  \dots  $	определитель от ...
		$  \ )$	бра-вектор (по Дираку)
		$\langle \downarrow$	кет-вектор (по Дираку)

## *Г л а в а 1*

# **ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ**

В этой главе кратко описаны эксперименты и идеи, которые послужили основой развития квантовой теории. Мы предполагаем познакомить читателя с принципами квантовой теории, уделяя особое внимание химическим задачам. Математические методы обсуждаться сколь-либо подробно не будут. Важнейшие формулы приводятся и интерпретируются без вывода.

### **1.1. ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ**

Введение квантовой теории в физику и химию было вызвано рядом основополагающих экспериментальных фактов, которые не могли быть объяснены в рамках классических теорий, существовавших в прошлом столетии. В данном разделе очень кратко рассмотрены эти эксперименты.

#### **Излучение абсолютно черного тела**

Давно известно, что твердые тела излучают широкий спектр электромагнитных волн, зависящий от их температуры, а также поглощают излучение. Абсолютно черное тело определяется как идеальное вещество, полностью поглощающее излучение любой длины волны. Экспериментально оно может быть реализовано при помощи изотермической эвакуированной полости с узким отверстием. Излучение, попадающее в полость через это отверстие, отражается от внутренних стенок таким образом, что вероятность его обратного выхода очень мала. При заданной температуре часть радиации излучается через отверстие и может быть измерена спектрофотометрически. Спектральное распределение этого излучения при разных температурах абсолютно черного тела показано на рис. 1.1. оказывается, что с увеличением температуры общая плотность энергии излучения растет, а его максимум сдвигается в сторону коротких волн (смещение Вина). При низких температурах максимум плотности энергии

$h$	постоянная Планка	$f$	электронная оболочка
$\hbar$	$h/2\pi$	$\hat{L}$	оператор орбитального момента импульса
$I$	спин ядра	$\mathcal{L}$	функция Лагранжа
$I$	квантовое число спина ядра	$L_{n+l}^{2l+1}$	полиномы Лаггера
$I$	интенсивность		
$i$	мнимая единица	$M$	вектор намагниченности
$i$	индексы для нумерации орбиталей	$M_e$	электронная оболочка
$J$	полный момент импульса атома	$M_l$	квантовое число проекции полного момента импульса атома
$J$	квантовое число полного момента импульса атомов	$M_s$	квантовое число проекции орбитального момента импульса атома
$\hat{J}$	оператор полного момента импульса атома	$m$	спиновое магнитное квантовое число атома
$J_{AB}$	постоянная спин спинового взаимодействия между атомами А и В (в спектроскопии ЯМР)	$m_b$	масса
$J_r$	вращательное квантовое число	$m_e$	приведенная масса
$\hat{\mathcal{Z}}_i$	кулоновский оператор	$m_l$	масса покоя электрона
$\hat{\mathcal{Z}}_{ij}$	кулоновский интеграл для орбиталей $i$ и $j$	$m_s$	квантовое число проекции орбитального момента импульса электрона
$J$	плотность тока		квантовое число проекции момента импульса, связанного с вращением молекулы
$j$	индексы для нумерации орбиталей		квантовое число проекции момента импульса ядра
$J$	квантовое число полного момента импульса отдельных электропроводников		квантовое число проекции спина электрона
$K$	волновой вектор экситона	$N$	вращательный момент
$K$	вращательное квантовое число	$N_e$	электронная оболочка
$K$	электронная оболочка	$N_A$	квантовые числа атома в целом
$\mathcal{K}_i$	обычный оператор	$n$	векторовой вектор фотона
$\mathcal{K}_{ij}$	обменный интеграл для орбиталей $i$ и $j$	$n_e$	квантовые числа отдельных электронов
$k$	постоянная Больцмана	$n^*$	эффективное главное квантовое число слейтеровских орбиталей
$A$	константа скорости реакции		
$L$	орбитальный момент импульса	$P$	атомный терм
$L$	квантовое число орбитального момента импульса атома в целом	$P_l^n(\theta)$	полиномы Лежандра
		$p$	импульс

$p$	одночастичная водородоподобная $p$ -орбиталь	$T_2$	время ядерной спин-спиновой релаксации
$p$	вероятность	$t$	время
$p$	порядок связи	$\mathcal{V}$	объем
$\hat{p}$	оператор импульса	$V$	势能
$\mathcal{P}$	степень поляризации спиновой системы	$v$	когерентность квантовое число
$Q$	ядерный квадрупольный момент	$v$	скорость
$Q_{\text{ОН}}$	фактор Мак-Коннела в спектре ЭСР фрагмента СН	$x$	электроотрицательность по Полингу
$Q_J$	тензор ядерного квадрупольного момента	$Y_{l,m}$	сферические функции
$q$	градиент электрического поля в молекулах	$Z$	зарядовое число
$q_i$	нормальные координаты	$Z_{ln}$	эффективный заряд ядра для орбиталей с квантовыми числами $n$ и $l$
$R$	радиус ядра		
$R$	универсальная газовая постоянная	$a$	коэффициент поглощения
$R(r)$	радикальная волновая функция	$a$	собственная функция спина
$r$	радиус-вектор	$a_s$	поляризуемость
$r$	поларная координата		коэффициент внутренней конверсии
$S$	спин электрона	$\beta$	собственная функция спина
$S$	квантовое число спина электрона	$\beta_0$	постоянная ашармоничности
$S$			
$S$	энтропия	$\Gamma$	ширина спектральной линии
$S$	спин орбиталь	$\gamma_e$	гиромагнитное отношение для электрона
$\hat{S}$	оператор спина		
$S_{nl}$	постоянная экранирования для орбиталей $n, l$	$\delta$	химический сдвиг (в спектрах ЯМР)
$\mathcal{S}$	интеграл перекрывания	$\delta_L$	плюсочный сдвиг
$s$	квантовое число электронов	$\delta_{jk}$	дельта-функция Дирака
$s$	одночастичная водородоподобная $s$ -орбиталь	$\epsilon$	диэлектрическая проницаемость
$T$		$\epsilon_0^0$	ожидаемые значения тангенциальных зависимостей (значения энергии в теории возмущений первого порядка)
$T_1$	температура		
$T_1$	время ядерной спин решеточной релаксации		
$T_g$	температура стеклования		
$T_1^*$	время электронной спин-решеточной релаксации		
$T_2^*$	время электронной спин-спиновой релаксации	$\eta$	Масштабный параметр
		$\eta$	параметр асимметрии гра-

В спектроскопии для частоты излучения ( $\nu$ ) справедливо соотношение

$$\Delta\nu \cdot \Delta t \approx 1,$$

откуда следует, что ширина спектральной линии зависит от продолжительности излучения  $\Delta t$  (естественная ширина линии).

С точки зрения классической волновой теории принцип неопределенности вполне очевиден. Из анализа Фурье хорошо известно, что чем более локализована волна в пространстве или во времени, тем более широким будет ее спектральное распределение. Волновой пакет, имеющий малые (большие) размеры в пространстве, обычно обладает большой (малой) шириной в частотной шкале. Это означает, что в классической волновой теории положение волнового пакета и его частоту нельзя определить одновременно.

Более общая формулировка соотношения неопределенности будет дана в разд. 1.3.

## 1.2. ЭНЕРГИЯ

В классической механике система исчерпывающе характеризуется величинами, которые не изменяются в процессе ее движения. Такой величиной является полная энергия, постоянная в замкнутой системе. Столь же полезна эта величина и для характеристики микроскопических систем. Как отмечалось в разд. 1.1, существует принципиальная трудность при измерении положения и импульса микрочастицы. Энергия же частицы оказывается в большинстве случаев более или менее непосредственно измеримой. Действительно, большая часть экспериментальной информации о микросистемах получена из энергетических измерений.

Наиболее общее и точное описание движения макроскопической системы достигается при помощи функции Лагранжа, зависящей в виде [21]

$$\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t) = E_k(\dot{q}_i) - V(q_i, t), \quad (1.24)$$

где  $q_i$  — обобщенные координаты (может быть использована любая система координат),  $\dot{q}_i$  — их производные по времени (скорости),  $E_k$  — кинетическая энергия системы и  $V(q_i, t)$  — потенциал, который может зависеть от координат и времени. Во многих реальных случаях потенциал не зависит от времени; такие системы называют консервативными. Для консервативных систем удобно определить функцию Гамильтона (гамильтониан) следующим образом:

$$H = 2E_k - \mathcal{L} = E_k + V. \quad (1.25)$$

Функция Гамильтона консервативной системы равна его полной энергии. Зная гамильтониан как функцию обобщенных координат  $q_i$  и обобщенных импульсов  $p_i$ , уравнение движения можно записать в следующем простом виде:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i; \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i. \quad (1.26)$$

Из того факта, что гамильтониан системы явно не зависит от времени, вытекает закон сохранения энергии. Если гамильтониан зависит от времени, следует добавить еще одно уравнение:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}. \quad (1.27)$$

В этом случае гамильтониан более не представляет сохраняющуюся полную энергию системы.

Существует формальный способ построения волнового уравнения микросистемы из соответствующей функции Гамильтона, согласно которому динамические переменные  $q_i$  и  $p_i$  заменяют на операторы [22]:

$$\begin{aligned} p_i &\rightarrow \hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}, \\ q_i &\rightarrow \hat{q}_i = q_i, \end{aligned} \quad (1.28)$$

где  $\hat{p}_i$  и  $\hat{q}_i$  — операторы импульса и координаты соответственно. Соотношения (1.28) показывают, что при квантовании координаты не изменяются, но в гамильтониане вместо импульса записывается оператор  $\hat{p}_i$ . Этот оператор  $\hat{p}_i$  можно рассматривать просто как операцию дифференцирования по соответствующей координате  $q_i$ . Чтобы получить уравнение Шредингера, описывающее некоторую систему, сначала надо построить ее классическую функцию Гамильтона, а затем, используя преобразование (1.28), записать гамильтониан  $\hat{H}$ . Тогда стационарное уравнение Шредингера принимает вид

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.29)$$

где  $E$  — полная нерелятивистская энергия системы.

Не существует вывода данного уравнения, так же как не существует вывода уравнения Ньютона в классической механике. Практика показывает, что микросистемы могут быть хорошо описаны при помощи этого взятого в качестве аксиомы уравнения, являющегося сегодня основой квантохимических вычислений. Например, для свободной частицы (потенциал  $V = 0$ ) функция Гамильтона

$$H = \frac{p^2}{2m}, \quad (1.30)$$

В соответствии с дифракционным экспериментом частица, имеющая полную энергию  $E$  и импульс  $p$ , может быть описана как волна частоты  $v = E/\hbar$  или длины  $\lambda = \hbar/p$ . Выражение для такой волны в одномерном случае имеет вид

$$\psi(x, t) = \psi_0 \exp\left[\frac{i}{\hbar}(xp_x - Et)\right], \quad (1.13)$$

где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $p_x$  —  $x$ -компоненты импульса,  $E$  — полная энергия,  $t$  — время,  $\psi_0$  — амплитуда волны, обычно нормированная на единицу.

Дифференцируя уравнение (1.13) по времени, получаем

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi. \quad (1.14)$$

Дифференцирование (1.13) по координате  $x$  дает

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi. \quad (1.15)$$

Полная энергия частицы равна

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + V, \quad (1.16)$$

где  $m$  — масса частицы,  $V$  — потенциал силового поля, действующего на частицу.

Комбинируя уравнения (1.14), (1.15) и (1.16), получаем волновое уравнение Шредингера для одномерного случая [18]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (1.17)$$

В отличие от классических волновых уравнений уравнение Шредингера не содержит второй производной по времени.

Трехмерное уравнение Шредингера записывается как

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (1.18)$$

где  $\nabla^2$  — оператор Лапласа. Общим решением этого уравнения является трехмерная волна. Для свободной частицы ( $V=0$ ) она имеет вид

$$\psi(r, t) = \psi(r)\psi(t) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(pr - Et)\right]. \quad (1.19)$$

Приведенная для случая  $V=0$  функция представляет бегущую волну; набор таких волн называют *волновым пакетом*.

Сравнение уравнения (1.19) с выражением (1.18) показывает, что частоту мы берем равной  $v = E/\hbar$ , длину волны равной  $\lambda = \hbar/p$  и волновой вектор равным  $k = p/\hbar$  соответственно сделанным выше предположениям.

## Принцип неопределенности

Экспериментальные данные, показывающие дуальную природу частиц в микромире, приводят к мысли, что что-то неверно в классической концепции локализованной частицы. Явление дифракции нельзя объяснить, представляя электрон в виде жесткого шарика очень маленьких размеров.

Проблема локализации микроскопических частиц была разъяснена Бором [19] в 1928 г. путем рассмотрения следующего гипотетического эксперимента. Бор мысленно наблюдал электрон под микроскопом. Чтобы можно было видеть частицу, длина волны света должна быть меньше диаметра этой частицы. Таким образом, в идеальном случае необходим один фотон с небольшой длиной волны (гамма-фотон), рассеиваемый на одном электроне. Однако чем короче длина волны электрона, тем больше его импульс [в соответствии с экспериментально проверенными соотношениями (1.10) и (1.11)]. Это означает, что в результате эффекта Комптона импульс электрона должен изменяться приблизительно на величину

$$\Delta p \text{ (электрон)} \approx \frac{\hbar}{\lambda} \sin \Theta, \quad (1.20)$$

где  $\lambda$  — длина волны фотона,  $\Theta$  — апертура воображаемого микроскопа.

Разрешающая способность микроскопа  $\Delta x$  при длине волны  $\lambda$  следующая:

$$\Delta x = \frac{\lambda}{\sin \Theta}. \quad (1.21)$$

Из уравнений (1.20) и (1.21) следует, что

$$\Delta p \cdot \Delta x \approx \hbar, \quad (1.22)$$

т. е., как бы ни была хороша экспериментальная техника, невозможно определить импульс и положение частицы одновременно. Уравнение (1.22) представляет приближенную форму принципа неопределенности Гейзенберга [20]. На основе мысленного эксперимента, аналогичного обсужденному выше, Гейзенберг показал, что классические концепции импульса и положения частиц, которые обычно используют в физике макромира, не подходят для описания микрочастиц, когда существенна волновая природа материи.

Из соотношения неопределенности (1.22) вытекает, что должны существовать другие физические величины, которые не могут быть определены одновременно. Например, для кинетической энергии  $E_k$  имеем

$$\Delta E_k \cdot \Delta t \approx \hbar \quad (1.23)$$

величины одновременно измеримы. Соответствующие уравнения для собственных функций имеют вид [1]

$$\hat{L}^2 Y_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}, \quad (1.57)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m} = \hbar m_l Y_{l,m}, \quad (1.58)$$

где  $Y_{l,m}$  — собственные функции и  $\hbar^2 l(l+1)$  — собственные значения оператора  $\hat{L}^2$ , а  $\hbar m_l$  — собственные значения оператора  $\hat{L}_z$ . Значения  $l$  пробегают множество целых неотрицательных чисел,  $l = 0, 1, \dots$ ;  $m_l = -l, -l+1, \dots, l$ . Таким образом,  $m_l$  может иметь  $(2l+1)$  значение.

Выражения для собственных функций  $Y_{l,m}$  получают после преобразования уравнений (1.57) ■ (1.58) к сферическим координатам:

$$Y_{l,m}(r, \theta, \phi) = P_l^m(\theta) \exp(im_l\phi), \quad (1.59)$$

где  $\theta, \phi$  — сферические координаты и  $P_l^m(\theta)$  — так называемые полиномы Лежандра. Выражения для полиномов Лежандра при различных значениях  $l$  и  $m_l$  имеются в специальных таблицах [28].

Приведем некоторые полиномы низших степеней  $n$ :

$$\begin{aligned} P_0^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ P_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta, \\ P_1^1 &= \sqrt{\frac{3}{1}} \sin \theta, \\ P_2^0 &= \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \theta \cos \theta. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Векторная модель, показывающая соотношение между собственными значениями операторов квадрата момента импульса ■ его проекции, показана на рис. 1.5. Абсолютная величина момента импульса имеет собственное значение  $\hbar \sqrt{l(l+1)}$  и представлена вектором соответствующей длины. Компонента этого вектора вдоль оси  $z$  принимает значения  $\hbar m_l$ . Для данного состояния, например  $l = 1$ , момент импульса может иметь три различных направления ■ пространстве, для которых  $m_l = -1, 0, 1$  соответственно.

Таким образом, ■ отличие от макросистем для микросистем моменты импульса не могут принимать произвольные значения. Возможные ориентации ограничены квантовыми числами  $l$  и  $m_l$ . Это — так называемое пространственное квантование [1].

Выше были описаны весьма общие свойства момента импульса, которые имеют место как в случае орбитального движения электронов, так и при вращении молекул. Даже внутренний момент импульса частиц (спин) имеет сходные свойства. В частности, оператор спина электрона  $\hat{S}$  имеет только два собственных значения, соответствующих двум спиновым состояниям

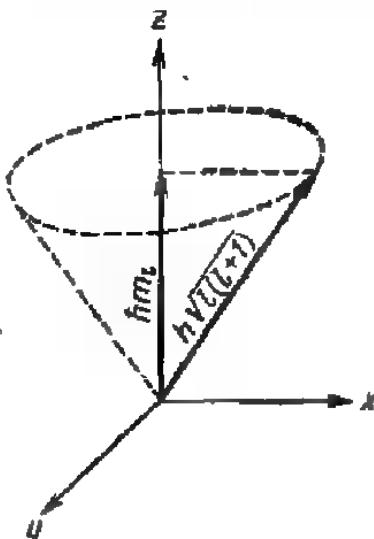


Рис. 1.5. Векторная модель пространственного квантования момента импульса.

электрона. В этом случае уравнения на собственные значения приобретают вид

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\omega &= \hbar^2 s(s+1)\omega, \\ \hat{S}_z\omega &= \hbar m_s\omega,\end{aligned}\quad (1.61)$$

где  $S = 1/2$  — квантовое число спина электрона,  $m_s = +1/2, -1/2$  и  $\omega$  — собственная функция оператора спина. Поскольку существуют только два спиновых состояния, соответствующие собственные функции обычно определяются следующими уравнениями [29]:

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\alpha &= \frac{\hbar}{2}\alpha, \\ \hat{S}_z\beta &= -\frac{\hbar}{2}\beta.\end{aligned}\quad (1.62)$$

Таким образом, состояние  $\alpha$  отвечает спину  $m_s = 1/2$ , состояние  $\beta$  — спину  $m_s = -1/2$ .

### Основные способы измерения момента импульса микросистем

Так же кратко, как и при рассмотрении энергии, мы обсудим здесь основные способы измерения момента импульса микросистем. Конечно, для измерения угловой частоты вращающейся частицы невозможно использовать классические методы. Более

Другая скорость распространения — скорость волнового пакета в целом. Для передачи информации необходимо использовать прерывистое или модулированное излучение, которое обязательно содержит компоненты с различными частотами. Такой волновой пакет показан на рис. I.3. Скорость распространения пакета в целом называется групповой скоростью и равна

$$c = \frac{dv}{dk}. \quad (1.50)$$

Очевидно, что фазовая и групповая скорости одинаковы только в среде без дисперсии, т. е. в случае  $dv/dk = v/k$ . Для дебройлевских волн вакуум представляет среду с дисперсией, поскольку

$$\frac{v}{k} = \frac{E}{p} = \frac{p}{2m}, \text{ если } V = 0; \quad (1.51)$$

$$\frac{dv}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m}. \quad (1.52)$$

Это означает, что для определения энергии (частоты) и импульса (длины волны) дебройлевской волны необходимо два независимых измерения, тогда как для электромагнитного излучения в вакууме — только одно.

Непосредственно из факта дисперсии дебройлевских волн следует, что волновой пакет, представляющий движущуюся в вакууме частицу, расширяется в процессе распространения. Это расширение волнового пакета, конечно, универсально и наблюдается всегда, в какой бы среде ни происходило его распространение. Оказывается, что чем дальше частица движется, тем в большей степени она делокализуется.

До сих пор мы обсуждали основные методы определения энергии свободных частиц. Для квантовой химии более важно измерение энергии частиц, которые входят в некоторую систему, например электронов в атомах или молекулах. В этих случаях применяют, как правило, методы спектроскопии и эксперименты по рассеянию излучения. В основе спектроскопических измерений лежит взаимодействие электромагнитного излучения с исследуемой частицей. Измеряя количество поглощенного или выделившегося излучения как функцию длины волны, можно непосредственно вычислить стационарные значения энергии  $E_1, \dots, E_n$ . Частоты волн, используемых в спектроскопии, покрывают широкую область в шкале частот, от радиоволн до жестких гамма-лучей. Большая часть полезной информации об энергиях связанных частиц была получена в настоящее время при помощи спектроскопических методов.

Метод рассеяния [27] редко применяют в химии по сравнению с ядерной физикой, где он используется значительно чаще

и является основным. При этом измеряют поток частиц или электромагнитного излучения, рассеиваемого на исследуемой системе. Различие в энергии падающего и рассеянного потоков позволяет вычислить энергию, поглощенную системой. Таким образом, эксперименты по рассеянию подобны экспериментам Франка — Герца, имеющим целью найти энергетические области неупругого рассеяния, т. е. области, в которых система поглощает энергию.

### 1.3. ИМПУЛЬС И МОМЕНТ ИМПУЛЬСА

Основные законы физики и химии опираются на такие величины, которые остаются неизменными в замкнутой системе. Сохранение энергии означает, что полная энергия замкнутой системы инвариантна по отношению к преобразованиям координат и времени. Импульс и момент импульса — также инвариантные величины, которые играют очень важную роль в микрофизике. Например, импульс  $p = m\vec{v}$  сохраняется при условии, что никакие внешние силы не действуют на систему.

Момент импульса

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (1.53)$$

также сохраняется

$$\dot{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \dot{\mathbf{p}} = 0 \quad (1.54)$$

(символ  $\times$  означает векторное умножение) при условии сферической симметрии.

Проекции момента импульса являются постоянными движения, поэтому, как и следовало ожидать, они позволяют классифицировать квантовые состояния микросистем. Сохранение количества движения означает, что положение частицы не связано с импульсом, или трансляционно инвариантно. В классической механике сохранение момента импульса соответствует тому, что направления в пространстве эквивалентны, или изотропны.

Момент импульса микроскопической системы можно получить по такой же схеме, как и гамильтониан из функции Гамильтона. Залишем

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}} &\rightarrow \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}, \\ \hat{\mathbf{p}} &\rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla; \end{aligned} \quad (1.55)$$

тогда оператор момента импульса определяется выражением

$$\hat{\mathbf{L}} = \left( \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i} \nabla \right). \quad (1.56)$$

■ в квантовой механике рассматриваются квадрат оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и одна из компонент этого оператора, потому что именно эти

$B_{ki}$  — вероятность индуцированного перехода между состояниями  $k$  и  $i$ ; переход индуцируется полем излучения другой системы ансамбля. Частота этого излучения

$$v_{ki} = \frac{E_k - E_i}{\hbar}.$$

$B_{ik}$  — вероятность перехода между состояниями  $i$  и  $k$ , обусловленного поглощением излучения с частотой  $v_{ik} = (E_k - E_i)/\hbar$ .

Используя эйнштейновские вероятности переходов, можно сформулировать данную задачу кинетически. Скорость изменения заселенности уровня  $k$ , обусловленная спонтанным излучением, определяется выражением

$$\frac{dN_k}{dt} = -A_{ki}N_k. \quad (1.86)$$

Интегрируя это уравнение, находим

$$N_k(t) = N_0 \exp(-A_{ki}t). \quad (1.87)$$

Таким образом, вероятность спонтанного излучения характеризуется величиной  $t_0$  — временем жизни данного состояния:

$$t_0 = \frac{1}{A_{ki}}. \quad (1.88)$$

Скорость изменения заселенности, обусловленная индуцированным излучением, равна

$$\frac{dN_k}{dt} = -N_k B_{ik} p(v_{ik}), \quad (1.89)$$

где  $p(v_{ik})$  — плотность энергии излучения с частотой  $v_{ik}$ ; ее составляющая должна индуцировать переходы  $k \rightarrow i$ . Плотность энергии такого излучения получают по формуле Плацка (1.3). Подставляя  $v_{ik} = (E_k - E_i)/\hbar$  в (1.3), имеем

$$p(v_{ik}) = \frac{8\pi h}{c^3} \left[ \frac{E_k - E_i}{\hbar} \right]^3 \frac{1}{\exp \left[ \frac{E_k - E_i}{kT} - 1 \right]}. \quad (1.90)$$

Скорость изменения заселенности, обусловленная поглощением, составляет

$$\frac{dN_k}{dt} = B_{ik} p(v_{ik}) N_i. \quad (1.91)$$

При равновесии скорость изменения заселенности, обусловленная поглощением, должна быть равна сумме скоростей, обусловленных спонтанным и индуцированным излучениями соответственно. Исходя из этого и используя закон распределения

Больцмана (1.85), можно получить следующее выражение для плотности энергии излучения [4, 5]:

$$p(v_{ik}) = \frac{A_{ik}}{B_{ik} \exp\left[\frac{E_k - E_i}{kT}\right] - B_{ki}}. \quad (1.92)$$

Чтобы подтвердить формулу Планка (1.90), необходимо предложить, что

$$B_{ik} = B_{ki}, \quad (1.93)$$

т. е. что вероятность индуцированного излучения равна вероятности поглощения. Сравнивая (1.92) с уравнением (1.90) при выполнении условия (1.93), получаем

$$\frac{A_{ik}}{B_{ik}} = \frac{8\pi h v_{ik}^3}{c^3}. \quad (1.94)$$

Вероятность индуцированного перехода  $B_{ik}$ , равная вероятности перехода  $B_{ki}$ , обусловленного поглощением, можно вычислить решением уравнения Шредингера для данной системы при учете наличия поля излучения [1].

Оператор Гамильтона для частицы, на которую действует слабое электромагнитное поле, имеет следующий вид [1]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( -\hbar^2 \nabla^2 - 2 \frac{he}{ic} \mathcal{A} \nabla \right), \quad (1.95)$$

где  $m$  — масса частицы,  $e$  — ее заряд,  $c$  — скорость света и  $\mathcal{A}$  — вектор-потенциал электромагнитного поля, определяемый из уравнения

$$\mathcal{H} = \nabla \times \mathcal{A} \quad (1.96)$$

( $\mathcal{H}$  — напряженность магнитного поля).

Уравнение (1.95) представляет приближение, справедливое в случаях слабого поля излучения. Это условие выполняется для большинства химических приложений. Только в химии плазмы или в лазерной химии, где излучение характеризуется очень сильным полем, необходима более точная аппроксимация.

Используя гамильтониан (1.95), можно построить и решить уравнение Шредингера для данной системы в присутствии поля излучения. Возможно также вычисление скорости индуцированных переходов в данном состоянии. В результате получают следующие выражения эйнштейновской вероятности индуцированного излучения (а также вероятности поглощения):

$$B_{ik} = B_{ki} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\mu_{ik}|^2, \quad (1.97)$$

где  $\mu_{ik}$  — дипольный момент перехода между состояниями  $i$  и  $k$ , определяемый уравнением (1.84). Этот момент перехода и

Согласно законам электродинамики, колебания плотности заряда генерируют электромагнитные волны (свет) определенной частоты. Очевидно, что частота излучения определяется разностью энергии стационарных состояний. Амплитуда излучения, с другой стороны, определяется множителями  $c_i$  и  $c_k$  и видом функций  $\psi_i(\mathbf{r})$  и  $\psi_k(\mathbf{r})$ . На практике в большинстве случаев общее распределение заряда излучающей системы (например, атома) можно аппроксимировать электрическим диполем. Для атомов диполь образуется за счет отрицательной плотности заряда электрона  $r_e$  и точечного положительного заряда ядра, который может считаться фиксированным. Тогда амплитуда излучения определяется величиной

$$\mu_{ik} = \int \psi_i(\mathbf{r}) \hat{\mu}_e \psi_k^*(\mathbf{r}) dV, \quad (1.84)$$

где  $\hat{\mu}_e = e\hat{\mathbf{r}}$  — оператор электрического дипольного момента,  $\psi_i(\mathbf{r})$  и  $\psi_k(\mathbf{r})$  — стационарные собственные функции. Постоянную  $\mu_{ik}$  называют дипольным моментом перехода между состояниями  $\psi_i$  и  $\psi_k$ . Система излучает энергию только в том случае, если соответствующий момент перехода отличен от нуля. Таким образом, зная стационарные собственные функции  $\psi_i$  и  $\psi_k$ , можно установить, будет ли происходить дипольное излучение при переходе из состояния  $\psi_i$  в состояние  $\psi_k$ . В случае ненулевого дипольного момента перехода его величина несет информацию об интенсивности излучения. Эта задача более подробно обсуждается в гл. 2, 4, 6.

Очевидно, что система не обязательно излучает энергию, как диполь. Общий набор зарядов может не иметь дипольного момента, но может иметь высшие моменты [36]; кроме того, плотность зарядов может изменяться во времени. Такая система тоже излучает; это экспериментально доказано в спектроскопии. Когда дипольный момент перехода равен нулю, говорят, что соответствующий переход запрещен, и наблюдается более слабое, квадрупольное излучение [37].

В соответствии с электродинамикой энергию излучают не только осциллирующие электрические диполи (мультиполи), но и осциллирующие магнитные диполи (мультиполи). Формальная трактовка задачи при этом такая же, как и в случае электрических диполей. Магнитные дипольные моменты перехода можно построить при условии, что известны собственные функции. Оптическая спектроскопия имеет дело в основном с электрическими дипольными переходами, потому что они обусловливают наиболее интенсивное излучение. Магнитная резонансная спектроскопия (гл. 3 и 5) связана с магнитными дипольными переходами. Правила отбора, а также вероятности переходов для электрического и магнитного типов переходов различны.

## Излучение при термодинамическом равновесии

Проведенные выше обсуждения касались единственной изолированной микросистемы. В действительности часто необходимо рассматривать совокупность большого числа одинаковых систем. Каждая такая система излучает и поглощает энергию, поэтому весь ансамбль оказывается в поле излучения. Даже если мы не рассматриваем взаимодействия между отдельными элементами ансамбля, поле излучения приводит к его эффективному появлению.

В ансамбле из  $N$  одинаковых систем, имеющих стационарные состояния, определяемые собственными функциями  $\psi_1, \dots, \psi_n$ , с энергиями  $E_1, \dots, E_n$ , не все системы находятся ■ заданном (например, цицшем) энергетическом состоянии. Этого можно ожидать только при температуре абсолютного нуля. Распреде-

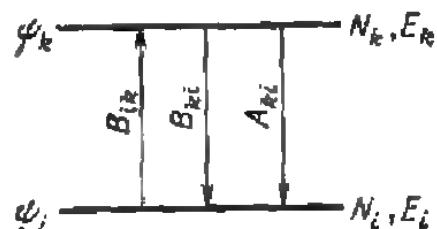


Рис. 1.7. Эйнштейновские вероятности переходов.

ление  $N$  одинаковых систем по  $n$  возможным стационарным энергетическим уровням описывается законами статистической физики. Согласно статистике Максвелла — Больцмана, отношение числа систем, находящихся в состоянии  $i$ , к числу систем, находящихся ■ состоянии  $k$ , имеет следующий вид:

$$\frac{N_i}{N_k} = \exp\left(\frac{E_k - E_i}{kT}\right), \quad (1.85)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

Число систем, находящихся в данном энергетическом состоянии, называют заселенностью этого состояния.

На рис. 1.7 представлена диаграмма энергетических уровней для двух стационарных состояний. Значения заселенностей для этих состояний с энергиями  $E_i$  и  $E_k$  равны  $N_i$  и  $N_k$  соответственно. Из бульмановской статистики следует, что при тепловом равновесии  $N_i > N_k$ , если  $E_i < E_k$ . При абсолютном нуле  $N_i = N$  (общее число систем) и  $N_k = 0$ , т. е. все составляющие ансамбля находятся в нижнем энергетическом состоянии.

Для интерпретации динамического равновесия между излучением и поглощением радиации Эйнштейн [38] ■ 1917 г. ввел следующие вероятности перехода.

$A_{ki}$  — вероятность спонтанного перехода между состояниями  $k$  и  $i$  (рис. 1.7); переход обусловлен спонтанным излучением с частотой  $v_{ki} = (E_k - E_i)/h$ .

построенном из любого набора ортогональных пробных волновых функций, всегда выше энергии истинного основного состояния системы. Энергия системы в состоянии, описываемом произвольным пробным набором волновых функций  $\phi_1, \dots, \phi_n$ , определяется выражением

$$E' = \langle \hat{H} \rangle_{av} = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \quad (1.117)$$

где  $\hat{H}$  — гамильтониан системы.

Предположим, что пробная функция  $\phi$  мало (только на вариацию первого порядка  $\delta\phi$ ) отличается от истинной волновой функции системы  $\psi$ , т. е.

$$\phi = \psi + \delta\phi.$$

Истинная энергия системы  $E$  находится по формуле [55]

$$E = E' - \frac{\langle \delta\phi | \hat{H} - E | \delta\phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (1.118)$$

Очевидно, что пробная энергия  $E'$  отличается от истинной энергии  $E$  на члены второго порядка малости, хотя пробные функции  $\phi$  отличаются от истинных функций  $\psi$  на члены первого порядка.

На основе вариационного принципа можно сформулировать следующее условие:

$$\delta E' = \delta \langle \hat{H} \rangle_{av} = \delta \left[ \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \right] = 0. \quad (1.119)$$

В гл. 6 показано, что изложенный метод очень полезен в сложных квантовохимических расчетах.

Из краткого обзора, данного в этой главе, следует, что, используя квантовую теорию, принципиально возможно вычисление следующих основных характеристик микросистем:

*a. Средние значения таких постоянных движения, как энергия и импульс.* Эти величины определяются при решении уравнения Шредингера системы. Средние величины измеряются экспериментально. Они имеют фундаментальное значение при изучении структуры и взаимодействия микросистем и соответствующих химических реакций

*b. Вероятности переходов между стационарными состояниями системы.* Эти величины могут быть вычислены из собственных функций, которые в свою очередь являются решениями уравнения Шредингера. Вероятности перехода исключительно важны в спектроскопических исследованиях — могут быть непосредственно измерены.

*c. Вероятностная плотность распределения состояния.* Эта величина несет информацию о границах области непосредствен-

ного проявления микросистемы и определяется как  $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ , где  $\psi$  — функция состояния (волновая функция) системы. Величина  $|\psi|^2$  в некоторых случаях также может быть измерена, однако обычно ее вычисляют приближенными методами. Концепция делокализованных частиц (электронов) оказалась крайне полезной в химии, и специально в химии свободных радикалов.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pilar F. L., Elementary Quantum Chemistry, McGraw Hill, New York, 1968.
2. Jammer M., The Conceptual Development of Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1966.
3. Planck M., Ann Physik, 4, 553 (1901).
4. Balmer J. J., Ann. Physik, 25, 80 (1885).
5. Rydberg L. R., Astrophys. J., 4, 91 (1896); Ritz W., Ibid., 28, 237 (1908).
6. Franck J., Hertz G., Z Physik, 17, 409 (1916).
7. Harnwell G. P., Livingood I. J., Experimental Atomic Physics, McGraw-Hill, New York, 1933.
8. Hertz H., Ann Physik, 31, 983 (1887).
9. Lenard P., Ann Physik, 2, 359 (1900).
10. Millikan R., Phys. Rev., 7, 362 (1916).
11. Einstein A., Ann Physik, 17, 132 (1905).
12. Compton A. H., Phys. Rev., 22, 409 (1923).
13. См. Halliday D., Introductory Nuclear Physics, Wiley, New York, 1955.
14. de Broglie L., Phil. Mag., 47, 446 (1924).
15. Davisson C., Germer L. H., Phys. Rev., 31, 705 (1927).
16. Esferman I. I., Frisch R., Stern O., Z Physik, 73, 318 (1931).
17. Jánossy L., Adam A., Acta Physica Hung., 10, 128 (1960).
18. Schrödinger E., Ann Physik, 79, 361 (1926).
19. Bohr N., Nature, 121, 580 (1928).
20. Heisenberg W., Z. Physik, 33, 879 (1925).
21. Goldstein H., Classical Mechanics, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1956.
22. Schrödinger E., Phys. Rev., 28, 1049 (1926).
23. Born M., Z Physik, 37, 863 (1926).
24. Egelstaff P. A., J. Nuclear Energy 1, 57 (1954).
25. Ross D., Laser Lichtverstärker und Oszillatoren, Akad. Verlagsges. Frankfurt/Main, 1966.
26. Born M., Optics, Springer Verlag, Berlin 1933.
27. Mather K. B., Swan P., Nuclear Scattering, Cambridge Univ. Press, 1958.
28. Courant R., Hilbert D., Methods of Mathematical Physics, Interscience, New York, 1953.
29. Pauli W., Phys. Rev., 58, 716 (1940).
30. Bohr N., Phil. Mag., 26, 1 476 (1913).
31. Шпильский В. И., Атомная физика, т. I, «Наука», М., 1972.
32. Stern O., Gerlach W., Z Physik, 8, 110 (1922).
33. Goudsmith G., Uhlenbeck S., Naturwiss., 13, 953 (1925).
34. Rabl J. J., Phys. Rev., 51, 652 (1937).
35. Heisenberg W., Z. Physik, 43, 172 (1927).
36. Kopferman H., Kernomomente, Leipzig, 1940.
37. Heitler W., The Quantum Theory of Radiation, Oxford Univ. Press, 1954.
38. Einstein A., Z Physik, 18, 121 (1917).
39. Elton H. A., Laser Systems and Applications, Pergamon Press, Oxford, 1967.
40. Дирак П. А. М., Основы квантовой механики, ОНТИ, М — Л, 1937.

41. Ахиезер Н. И., Глазман И. М., Теория линейных операторов в сильбертомовом пространстве, ГИТГЛ, М., 1950.
42. Bodewig E., Matrix Calculus, North Holland, Amsterdam, 1959.
43. Eckart C. E., Phys. Rev., 36, 878 (1930).

### СПИСОК СПЕЦИАЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pauling L., Wilson E. B., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.
2. Rofanski V., Introductory Quantum Mechanics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1938.
3. Эйнштейн Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
4. Pitzer K., Quantum Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1953.
5. Нейман И., Математические основы квантовой механики, «Наука», М., 1964.
6. Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, М., 1957.
7. Atkin A. C., Determinants and Matrices, Interscience, New York, 1956.
8. Edmonds A. R., Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton Univ. Press., 1957.
9. Козман В., Введение в квантовую химию, ИЛ, М., 1960.
10. Rose M. E., Elementary Theory of Angular Momentum, Wiley, New York, 1957.
11. Дирак П. А. М., Основы квантовой механики, ОНТИ, М.—Л., 1937.
12. Kemble E. C., The Fundamental Principles of Quantum Mechanics, Dover Publications Inc., New York, 1958.
13. Ландау Л. Д., Лишинц Е. М., Теоретическая физика, т. III, Квантовая механика. Нерелятивистская теория, «Наука», М., 1974.
14. Bodewig E., Matrix Calculus, North Holland, Amsterdam, 1959.
15. Daudel R., Lefèuvre R., Moser C., Quantum Chemistry: Methods and Applications, Interscience, New York, 1969.
16. Heitler W., Elementare Wellenmechanik, Vieweg, 1961.
17. Messiah A., Quantum Mechanics, Wiley, New York, 1961.
18. Tomonaga S., Quantum Mechanics, North-Holland, Amsterdam, 1962.
19. Hanna M. W., Quantum Mechanics in Chemistry, W. A. Benjamin Inc., 1965.
20. Filar F. L., Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1968.

## Г л а в а 2

### ФОТОН

В настоящей главе рассматриваются основные свойства электромагнитного излучения, причем особое внимание уделено его химическим эффектам. В органической химии электромагнитное излучение используют для определения структуры и инициирования реакций. Давно известно, что химические реакции вызываются видимым и ультрафиолетовым светом и высокозэнергетическим излучением. Фотохимия и большая область радиационной химии изучают взаимодействие фотонов с молекулами. Анализ и определение структуры также основаны на указанном взаимодействии. Для этой цели применяют низкоэнергетические фотонны, не изменяющие химической структуры вещества. Соответствующие методы обсуждаются в гл. 4 и 6.

Первоначально в органической химии анализ и определение структуры проводили только методами оптической спектроскопии, в которых используется относительно узкая часть спектра. В последнее десятилетие бурно развивались методы микроволновой спектроскопии и радиочастотной спектроскопии. Ядерный магнитный резонанс, электронный спиновый резонанс, ядерный квадрупольный резонанс и микроволновая молекулярная спектроскопия стали важными инструментами в работе химиков. Все эти способы исследования основаны на взаимодействии низкоэнергетических фотонов с веществом. В самое последнее время появились методы, опирающиеся на ядерные превращения, обусловленные взаимодействием с высокозэнергетическими (гамма) фотонами (мессбаузерская спектроскопия). Последний метод обсуждается в гл. 5.

#### 2.1. СПЕКТР ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

Электромагнитные волны в классической теории описываются при помощи векторов напряженности электрического поля  $\mathcal{E}$  и магнитного поля  $\mathcal{H}$ , являющихся периодическими функциями времени и координат

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \mathcal{E}_0 \exp [i(\omega t - kr)], \\ \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 \exp [i(\omega t - kr)].\end{aligned}\tag{2.1}$$

■ этом смысле когерентно, а излучение световой лампы некогерентно. Когерентность определяется постоянством фазы излучения отдельных осцилляторов. В случае теплового излучения элементарные осцилляторы (атомы или молекулы) возбуждаются хаотически, поэтому фаза суммарного излучения не определена. Аналогично, в газоразрядной трубке атомы газа возбуждаются хаотически и их излучение также некогерентно. В квантовых генераторах (мазерах и лазерах) интенсивность индуцированного излучения намного выше спонтанного излучения. В этих системах элементарные осцилляторы (атомы и молекулы) синхронизованы радиационным полем и, таким образом, их излучение всегда имеет одинаковую фазу. Такие источники считаются когерентными. В настоящее время когерентные источники позволяют получать излучение в диапазоне от длинных радиоволн до видимой и ближней УФ-областей, однако существуют только некогерентные источники фотонов высоких энергий.

### Электронные источники излучения

Для генерирования излучения с частотой  $1-10^{10}$  Гц обычно используют электронные источники, действие которых основано на генерации электромагнитных волн при движении электронов проводимости ■ металлах и полупроводниках. Упрощенная схема такого источника показана на рис. 2.3.

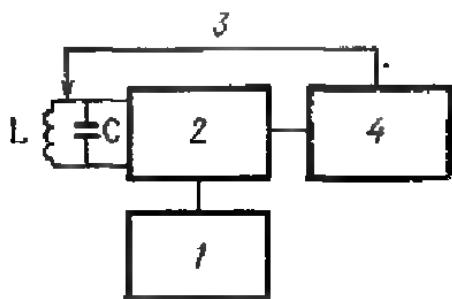


Рис. 2.3. Схема электронного осциллятора

1 — источник питания; 2 — усилитель; 3 — обратная связь; 4 — ограничитель

Схема электронного осциллятора состоит из цепи  $LC$  (или иногда  $RC$ ), усилителя и ограничителя. Линия подпитки используется для поддержания стабильных осцилляций. В микроволновой области вместо отдельной емкости  $C$  и индуктивности  $L$  в качестве резонатора можно применять секции волновода или коаксиального кабеля. Для усиления используют вакуумные лампы, транзисторы или интегральные микросхемы. Существует огромное множество типов электронных осцилляторных схем, работающих на основе одного ■ того же принципа. Энергия, диссирирующая в осциллирующей системе в виде тепла и излучаемая в виде электромагнитных волн, подается источником постоянного тока. В этих системах энергия, запасенная в источ-

никах постоянного тока, преобразуется ■ тепло и излучение (фотоны).

Излучение электронных источников находится в диапазоне от длинных радиоволн до дальней ИК-области (0,1 мм). Большинство этих источников действует на вакуумных лампах или транзисторах. Обычная выходная мощность ■ области средних частот изменяется от 1 до 100 кВ при непрерывном режиме. При очень высоких частотах выходная мощность не превышает 1—10 Вт [4].

### Лазеры

Лазеры — новые мощные когерентные источники фотонов, генерирующие излучение в видимой и ИК-областях спектра. Термин «лазер» образуется при сокращении английской фразы *Light amplification by stimulated emission of radiation* (усиление света при помощи вынужденного излучения). Первый лазерный источник был построен Меймапом в 1960 г. [5]. Принцип вынужденного излучения был открыт цезависимо Таунсом [6] и Басовым и Прохоровым [6] ■ 1951 г. Используя этот принцип, Таунс, Гордон и Цейгер [7] сконструировали первый молекулярный генератор (мазер), работающий в микроволновой области.

Действие мазеров и лазеров основано на достижении инверсной заселенности энергетических уровней. Как обсуждалось в гл. I, в соответствии со статистикой Больцмана при равновесии высшие энергетические уровни микросистем всегда меньше заселены, чем низшие. В мазерах и лазерах соотношение заселенности энергетических уровней противоположно, т. е.  $N_2 > N_1$  для двух последовательных энергетических уровней с заселенностями  $N_1$  и  $N_2$  соответственно. Основная задача при работе лазера заключается в поддержании состояния инверсной заселенности электронных энергетических уровней. Это может быть достигнуто только путем подведения энергии к системе в виде света (оптическая накачка), электрического тока, потока электронов или при помощи химической реакции.

Наиболее часто встречающаяся трехуровневая лазерная схема показана на рис. 2.4. Эта система включает три произвольных энергетических уровня с энергиями  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  соответственно. Подбирается такая система, чтобы вероятность перехода  $2 \rightarrow 1$  была меньше вероятности перехода  $3 \rightarrow 2$ . Таким образом, при возбуждении перехода  $2 \rightarrow 1$  мощной световой вспышкой уровень  $E_2$  будет очень высоко заселен, поскольку вероятность спонтанного перехода  $2 \rightarrow 1$  намного ниже вероятности переходов  $3 \rightarrow 2$  и  $3 \rightarrow 1$ . В результате во время действия световой вспышки уровень  $E_2$  будет инверсно заселен ( $N_2 > N_1$ ).

■ гл. I было показано, что суммарное излучение системы описывается при помощи эйнштейновских вероятностей

спонтанного излучения  $A_{ii}$ , индуцированного излучения  $B_{ki}$  и поглощения  $B_{ik}$ . Если система с энергетическими уровнями  $E_1$  и  $E_2$  и соответствующими заселеностями  $N_1$  и  $N_2$  находится в электромагнитном поле с плотностью энергии  $\Phi$  и частотным распределением (видом линейного спектра)  $S(v)$ , то изменение плотности энергии определяется выражением

$$\Delta P = h\nu\omega S(v) [N_2B_{21} - N_1B_{12}]. \quad (2.6)$$

Таким образом, выигрыш в плотности энергии достигается тогда, когда

$$N_2B_{21} > N_1B_{12}. \quad (2.7)$$

Обычно коэффициенты поглощения и индуцированного излучения  $B_{21}$  и  $B_{12}$  не равны, как это для простоты предполагалось в гл. 1. В общем случае [8]

$$B_{12}g_1 = B_{21}g_2, \quad (2.8)$$

где  $g_1$  и  $g_2$  — множители, характеризующие вырождение состояний 1 и 2 соответственно.

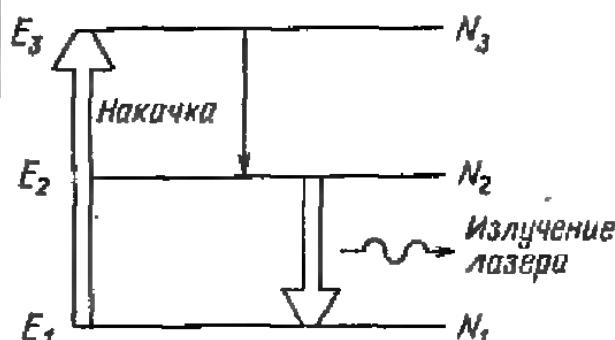


Рис. 2.4. Трехуровневая лазерная схема.

При термодинамическом равновесии, характеризующемся температурой  $T$ , в соответствии со статистикой Больцмана имеем

$$\frac{N_2g_1}{N_1g_2} = \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right]; \quad (2.9)$$

поскольку  $E_2 < E_1$ , эта величина меньше единицы. Из уравнений (2.6) и (2.9) следует, что при термодинамическом равновесии плотность полной энергии излучения всегда будет уменьшаться в присутствии вещества, т. е.  $\Delta P < 0$ .

При помощи оптической накачки условие

$$\frac{N_2g_1}{N_1g_2} > 1 \quad (2.10)$$

может поддерживаться для системы, показанной на рис. 2.4. При этом  $\Delta P > 0$ , т. е. падающее излучение усиливается. Когда

величина  $\Delta P$  становится больше, чем общие потери энергии, наблюдается излучение с частотой

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}.$$

Излучение, полученное таким способом (излучение лазера), принципиально отличается от обычного света, так как в этом случае излучение каждой отдельной компоненты системы вызывается общим радиационным полем. В результате фаза излучения строго определена. В этом смысле излучение лазера когерентно, и можно наблюдать интерференцию излучения двух независимых лазерных источников.

Обычно лазерные системы характеризуются логарифмическим коэффициентом усиления — единице времени  $\gamma$ , определяемым из уравнения

$$\frac{d\mathcal{E}^2}{dt} = \gamma \mathcal{E}^2, \quad (2.11)$$

где  $\mathcal{E}$  — напряженность электрического поля излучения.

Логарифмический коэффициент усиления в единицу времени ( $\text{с}^{-1}$ ) выражается как [9]

$$\gamma(\nu) = h\nu [N_2 B_{21} - N_1 B_{12}] S(\nu), \quad (2.12)$$

где  $\nu$  — частота,  $N_1$  и  $N_2$  — заселенности уровней 1 и 2 соответственно,  $S(\nu)$  — функция спектрального распределения,  $B_{21}$  — эйнштейновский коэффициент вероятности индуцированного излучения при переходах между состояниями 2 и 1.

Как было показано в гл. 1, эйнштейновские вероятности можно выразить через силы осциллятора. Тогда для  $\gamma(\nu)$  имеем ( $\text{с}^{-1}$ ) [9]

$$\gamma(\nu) = \frac{\pi e^2}{m} f_{21} \left[ N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right] S(\nu), \quad (2.13)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $m$  — масса электрона,  $g_1$ ,  $g_2$  — коэффициенты вырождения уровней 1 и 2 соответственно,  $N_1$  и  $N_2$  — соответствующие заселенности,  $f_{21}$  — сила осциллятора для перехода  $2 \rightarrow 1$ ,  $S(\nu)$  — функция спектрального распределения.

На практике в лазерных системах используют оптические резонаторы для получения сильного строго определенного электромагнитного поля в области, где расположена система с обратной заселенностью (активный элемент). В оптических резонаторах обычно используется интерферометрический принцип Фабри — Перо. Такой резонатор состоит из двух юноших параллельных зеркал, обращенных друг на друга. Луч лазера обычно попадает внутрь через отверстие в центре одного из зеркал или

где  $U_k(\mathbf{r})$  — периодическая функция, зависящая от симметрии кристаллической решетки (она описывает модулирующее влияние центров решетки),  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $\mathbf{r}$  — вектор положения волны. Полная волновая функция строится в виде суммы отдельных блоховских волн (2.16). В первом приближении энергия электронов равна [13]

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{8\pi^2 m^*}, \quad (2.17)$$

где  $m^*$  — эффективная масса электрона. В результате интерференции отдельных волн с различными  $\mathbf{k}$  изменение энергии не будет непрерывным, как и в случае свободных электронов.

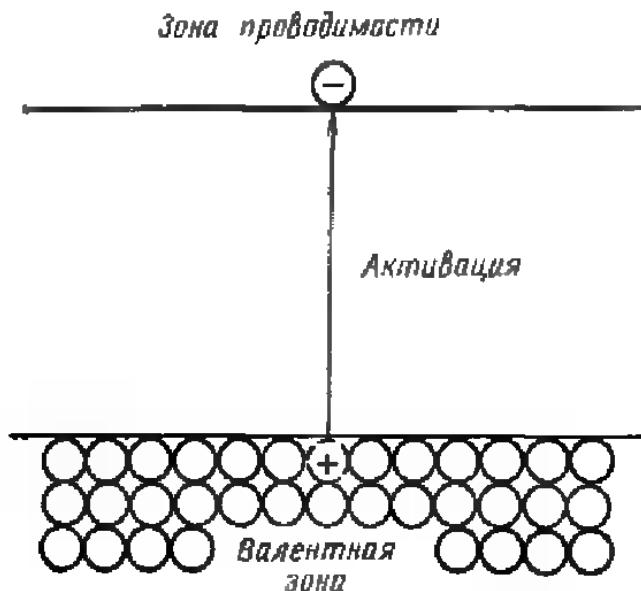


Рис. 2.11. Схематическое представление электронов и дырок в полупроводнике.

В допустимых значениях энергии существуют разрывы, ограниченные условием вида  $|\mathbf{k}| = n\pi/a$ , причем в одномерном случае обычно

$$|\mathbf{k}| = \pm \frac{n\pi}{a}, \quad (2.18)$$

где  $n = 1, 2, 3 \dots$  и  $a$  — постоянная решетки.

Уравнение (2.18) эквивалентно брэгговскому условию, известному из элементарной оптики.

В совершенном полупроводниковом кристалле имеются два типа основных энергетических зон: валентная зона, в которой электроны локализованы на атомах решетки, и зона проводимости, в которой они мобильны. При температуре абсолютного нуля валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пустая. Электрон можно заставить переместиться через энерге-

тическую щель  $E_g$  в зону проводимости путем нагревания или облучения. В этом случае в зоне проводимости заполняются свободные вакансии, а в валентной — образуются дырки (рис. 2.11). Дырку можно рассматривать как положительно заряженную частицу, которая движется в электрическом поле в направлении, обратном движению электрона.

Можно изготовить такие полупроводники, в которых имеется большая концентрация дырок на энергетических уровнях (примесные уровни) вблизи валентной зоны, а зоны проводимости

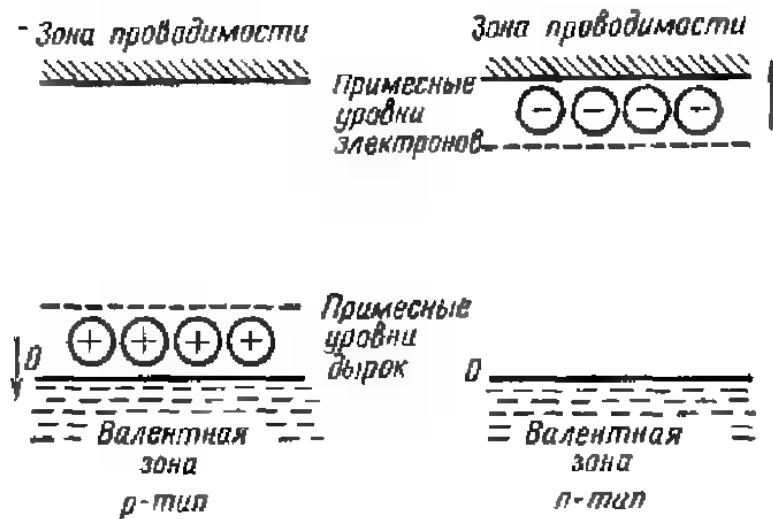


Рис. 2.12. n- и p-слои в полупроводнике.

(при  $T = 0$ ) пустая (рис. 2.12). Такие материалы называют полупроводниками *p*-типа; их получают путем легирования чистого полупроводникового кристалла электронами акцепторами. Аналогично можно создать такие полупроводники с большой концентрацией электронов вблизи зоны проводимости. Их называют полупроводниками *n*-типа. Два последовательных слоя полупроводников *p*- и *n*-типов называют *p*—*n*-переходом. В отсутствие внешнего электрического поля носители зарядов (электроны и дырки) будут диффундировать через *p*—*n*-переход до достижения электростатического равновесия. В присутствии внешнего электрического поля электроны из *n*-слоя инжектируются в *p*-область, а дырки — в *n*-область. Отношение инжектируемых токов зависит от отношений проводимости. Подходящим выбором проводимостей можно изготовить такой *p*—*n*-переход, в котором инжектирование электронов будет преобладать над инжектированием дырок, или наоборот [13].

Упрощенная схема лазера на *p*—*n*-переходе показана на рис. 2.13. В этом *p*—*n*-переходе под действием электрического поля преимущественно электроны инжектируются в *p*-слой, где

происходят индуцированные переходы: в результате рекомбинации пар электрон — дырка излучается свет. Подобная рекомбинация возникает также спонтанно, давая некогерентное люминесцентное излучение. При возрастании тока через  $p-n$ -переход и достижении им некоторого порогового значения начинает доминировать индуцированное когерентное излучение.

Действительный механизм работы лазера на  $p-n$  переходе пока еще полностью не выяснен. Существенно, что инверсная заселенность в таких системах может поддерживаться просто при помощи увеличения плотности тока через

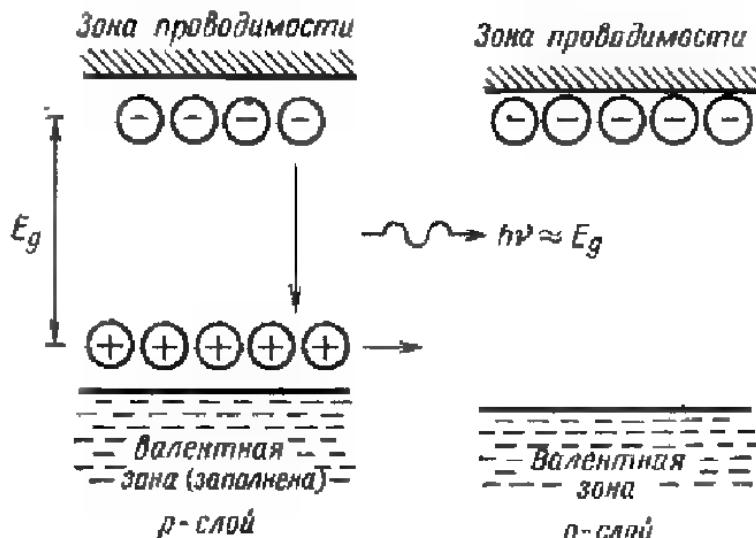


Рис. 2.13. Схема действия лазера на  $p-n$ -переходе.

диод. Это очень простой и эффективный способ превращения электрической энергии в энергию излучения.

В полупроводниковых лазерах используют в основном кристаллы GaAs, InSb, PbSe.  $p-n$ -Переход образуется в результате диффузии Zn в кристаллы полупроводников  $n$ -типа. Полупроводниковые лазеры обычно имеют форму прямоугольного параллелепипеда. Чтобы реализовать резонатор Фабри — Перо, необходимо отполировать небольшие поверхности перпендикулярно  $p-n$ -переходу (рис. 2.14). Ток направляется по нормали к плоскости соединения [9].

Пороговое значение тока, при котором лазер начинает работать, сильно зависит от вида  $p-n$ -перехода и температуры. Пороговая плотность тока при очень низких (ниже 20 К) температурах обычно составляет величину порядка 100 А/см<sup>2</sup>. С повышением температуры она быстро возрастает до 40000 А/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. На практике большинство полупроводниковых лазеров охлаждается жидким азотом, причем пороговая плотность тока составляет величину 1000 А/см<sup>2</sup>. Обычная

выходная мощность таких лазеров в непрерывном режиме изменяется от 1 до 10 Вт при температуре жидкого азота (77 К).

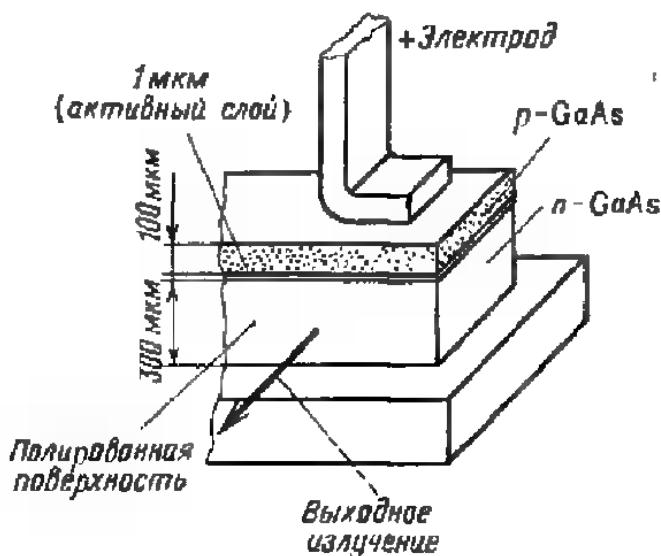


Рис. 2.14. Схема GaAs-лазера.

Данные о некоторых полупроводниковых лазерах приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

#### Полупроводниковые лазеры

Полупроводник	Длина волны, мкм	Наивысшая температура работы, К	Полупроводник	Длина волны, мкм	Наивысшая температура работы, К
GaAs	0,85	300	InP	0,9	
GaInAs	0,85–3,5	300	InAsP	0,9–3,2	77
GaSb	1,6	77	PbSe	8,5	12
GaAsP	0,64–0,85	77	PbTe	6,5	12
InSb	5,2	77	GaAsInAs	0,85–3,2	77
InAs	3,5	77			

Для пакетки специальных высокомощных полупроводниковых лазеров применяют и электронную, и оптическую системы. В этих источниках электронно-накачиваемый полупроводниковый лазер (GaAs) используется для оптической накачки другого полупроводникового лазера. Таким способом выходную мощность можно увеличить до 1 кВт в коротких импульсах.

**Лазеры с химической накачкой.** Инверсная заселенность между определенными уровнями атомов или молекул может поддерживаться при помощи химических реакций. Мощность

Если  $\omega \ll \omega_0$  или  $\omega \gg \omega_0$ , все коэффициенты  $a_k$ , за исключением  $a_0$ , малы. Индуцированный дипольный момент в направлении поля излучения определяется выражением

$$\begin{aligned} \mu_x = \frac{\langle \Psi | \hat{\mu}_x | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} &= \mu_{x00} + \frac{2\varepsilon_0}{\hbar} \cos \omega t \sum_j \frac{|\mu_{xj0}|^2 \omega_{j0}}{\omega_{j0}^2 - \omega^2} - \\ &- \frac{3\varepsilon_0}{\hbar} \sum_j \frac{|\mu_{xj0}|^2 - \omega_{j0} \cos \omega_{j0} t}{\omega_{j0}^2 - \omega^2}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Здесь  $\mu_{x00}$  — постоянный дипольный момент системы, второй член в правой части — дипольный момент, который осциллирует в фазе с падающей волной, а третий член — индуцированный дипольный момент, осциллирующий с другими частотами.

Поляризуемость для индуцированного момента, осциллирующего с частотой падающей волны и в фазе с ней, имеет вид

$$a'_x = \frac{2}{\hbar} \sum_j \frac{\omega_{j0} |\mu_{xj0}|^2}{\omega_{j0}^2 - \omega^2}. \quad (2.23)$$

Если молекулы ориентированы в пространстве случайным образом, то

$$|\mu_{xj0}|^2 + |\mu_{yj0}|^2 + |\mu_{zj0}|^2 = |\mu_{j0}|^2.$$

Вводя силу осциллятора [см. гл. I, уравнение (1.98)], получаем

$$f_{j0} = \frac{4\pi m \omega_{j0}}{3e^2 \hbar} |\mu_{j0}|^2, \quad (2.24)$$

при этом поляризуемость можно записать в виде

$$a' = \frac{3e^2}{4\pi^2 m} \sum_j \frac{f_{j0}}{\omega_{j0}^2 - \omega^2}, \quad (2.25)$$

где  $e$  — заряд и  $m$  — масса электрона.

В выражении (2.25)  $a'$  — поляризуемость в фазе атомов или молекул, на которые действует падающее излучение с частотой  $\omega$ . Обычно существует и другая компонента  $a$ , фаза которой сдвинута на  $90^\circ$  относительно фазы падающего излучения. Эта компонента определяется выражением

$$a'' = \frac{e^2 f_{j0}}{\pi m Q} \sum_j \frac{\omega \omega_{j0}}{[\omega_{j0}^2 - \omega^2]^2 + [\omega_{j0} \omega / \pi Q]^2}, \quad (2.26)$$

где  $Q$  — коэффициент затухания, т. е. число осцилляций, происходящих до того момента, когда амплитуда падающего излучения снизится до  $1/e$  от своего первоначального значения.

Частотная зависимость излучений в фазе и в противофазе показана на рис. 2.17. При частоте перехода система осцилли-

рует со сдвигом фазы на  $90^\circ$ . Если частота падающей волны намного меньше частоты перехода, система излучает в фазе, если же она намного больше частоты перехода, происходит

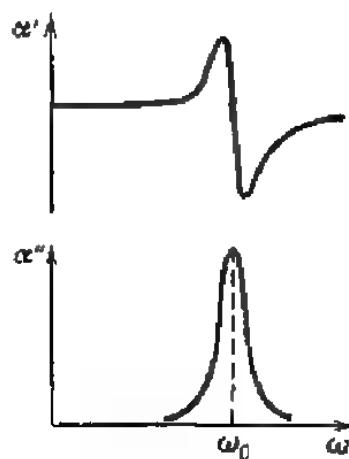


Рис. 2.17. Поляризуемость в фазе ( $\alpha'$ ) и в противофазе ( $\alpha''$ ) как функция частоты

сдвиг фазы на  $180^\circ$ . Такое поведение является общим для систем, в которых происходят вынужденные колебания. Когда частота падающей волны такая же, как частота перехода, поляризация и соответственно амплитуда рассеянной волны будут

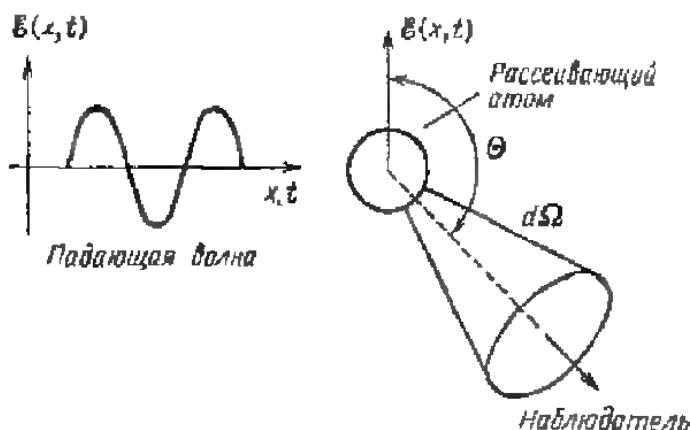


Рис. 2.18. Релеевское рассеяние.

очень большими. Этот случай называют резонансной флуоресценцией.

Амплитуда света, рассеянного одной частицей, для релеевского рассеяния имеет следующий вид:

$$\mathcal{E}_s = -\alpha \mathcal{E}_0 \frac{\Theta^2}{rc^2} \sin \Theta \cos \omega \left( t - \frac{r}{c} \right), \quad (2.27)$$

где  $\alpha$  — поляризуемость,  $\mathcal{E}_0$  — амплитуда электрического поля падающей волны,  $\Theta$  — угол между поляризацией падающей волны и направлением наблюдения (рис. 2.18),  $r$  — радиальная

классической теорией излучения остаются, однако, в основном справедливыми и при строгих квантовоэлектродинамических расчетах; полученные при этом формулы только обобщаются и по-другому интерпретируются [20]. Таким образом, можно трактовать взаимодействие электромагнитного излучения с материйей полуклассически, — именно радиационное поле считать классическим, а движение атомов и молекул, с которыми оно взаимодействует, квантованным [21].

### Рассеяние фотонов связанными электронами

В рассматриваемом случае энергия фотонов меньше энергии связи электронов — атомах или молекулах. В дальнейшем изложении предполагается, что длины волн падающего и рассеянного излучений велики по сравнению с размерами атомов или молекул, т. е. при этом поле излучения может считаться однородным. Обычно эти условия выполняются для фотонов с энергией меньше 10 кэВ (энергия из диапазона рентгеновских лучей). Различают следующие важные случаи:

а. После рассеяния атомы или молекулы остаются в начальном квантовом состоянии. В этом случае длина волны рассеянного излучения такая же, как и падающего. Исходная энергия фотонов существенно отличается от любой энергии перехода системы. Это так называемое когерентное, или релеевское, рассеяние.

б. После рассеяния атомы или молекулы переходят в новое квантовое состояние. В этом случае длина волны рассеянного излучения отличается от исходной ( некогерентное, или комбинационное, рассеяние).

в. Исходная энергия фотона равна энергии одного из переходов связанныго электрона. В этом случае фотон поглощается или поглощается и мгновенно снова излучается. Если после поглощения фотон мгновенно излучается, рассеянное излучение имеет ту же частоту, что и падающее, и когерентно падающему. Это — случай резонансной флуоресценции. Когда квантовое состояние атома изменяется после поглощения одного фотона и затем излучается другой фотон, частота рассеянного излучения отличается от первоначальной частоты (флуоресценция). Флуоресцентный свет не когерентен падающему излучению.

Элементарные оптические эффекты отражения, преломления и изменения поляризации света основаны на одном общем явлении — релеевском рассеянии. В этих случаях атомы и молекулы под действием радиации излучают свет с первоначальной частотой. Причина этого состоит в том, что атомы и молекулы поляризуются падающим излучением и рассеянное излучение обусловлено осцилляторами с индуцированным дипольным мо-

ментом. Очевидно, что частота этих осцилляций равна частоте падающего излучения. В квантовой теории влияние падающего излучения рассматривается как возмущение гамильтониана системы. Если падающая волна поляризована в направлении  $x$ , т. е.

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega t,$$

то возмущение оператора Гамильтона имеет вид

$$H' = -\hat{\mu}_x \mathcal{E}_0 \cos \omega t, \quad (2.20)$$

где  $\hat{\mu}_x$  — оператор  $x$ -компоненты электрического дипольного момента,  $\mathcal{E}_0$  — амплитуда электрического поля,  $\omega$  — угловая частота падающего излучения.

Поляная волновая функция рассматриваемой возмущенной системы записывается в виде разложения в ряд Фурье по волновым функциям  $\Phi_k$  невозмущенной системы:

$$\psi(x, t) = \sum_k a_k(t) \Phi_k(x), \quad (2.21)$$

где в случае синусоидального возмущения (2.20) при  $t > 0$  имеем

$$a_k(t) = \frac{\mathcal{E}_0 \langle \Phi_k | \hat{\mu}_x | \Phi_0 \rangle \exp \left[ -i \frac{E_k t}{\hbar} \right]}{2\hbar} \times \\ \times \left[ \frac{\exp \left( i(\omega_{k0} + \omega)t \right) - 1}{\omega_{k0} + \omega} + \frac{\exp \left( i(\omega_{k0} - \omega)t \right) - 1}{\omega_{k0} - \omega} \right],$$

где

$$\omega_{k0} = \frac{E_k - E_0}{\hbar},$$

$$a_0 = \exp \left[ -i \frac{E_0}{\hbar} t \right],$$

$\langle \Phi_k | \hat{\mu}_x | \Phi_0 \rangle$  — дипольный момент перехода между состояниями  $0$  и  $k$ ;  $\Phi_k(x)$  — собственные функции невозмущенной системы.

Реакция молекул (или атомов) на падающее излучение зависит от того, насколько сильно угловая частота  $\omega$  отличается от частоты соответствующего перехода  $\omega_{k0}$ . При условии, что  $\omega = \omega_{k0}$  и  $E_k > E_0$  ( $\omega_{k0}$  положительна), получим  $a_k(t) \rightarrow it$ . Таким образом, вероятность нахождения системы в состоянии  $\Phi_k$  становится очень большой: наблюдается поглощение излучения. Если же  $\omega = \omega_{k0}$  и  $E_k < E_0$ , то  $\omega_{k0}$  отрицательна, и система претерпевает обратный переход  $0 \rightarrow k$ . Это индуцированное излучение. В подобном простейшем приближении при  $\omega = \omega_{k0}$  амплитуда  $a_k$  становится бесконечной. Данное приближение справедливо, только если  $\omega \ll \omega_{k0}$  или  $\omega \gg \omega_{k0}$ .

Используя законы сохранения энергии и импульса, можно получить абсолютную величину вектора распространения рассеянных фотонов

$$k = \frac{k_0}{1 + \frac{hck_0}{mc^2} (1 - \cos \theta)}, \quad (2.45)$$

где  $k_0$  — абсолютная величина вектора распространения падающих фотонов,  $m$  — масса покоя электрона,  $\theta$  — угол между  $k_0$  и  $k$ .

Так как  $hck$  является величиной, имеющей размерность энергии ( $hck = h\nu$ ), ее иногда используют вместо  $k$ .

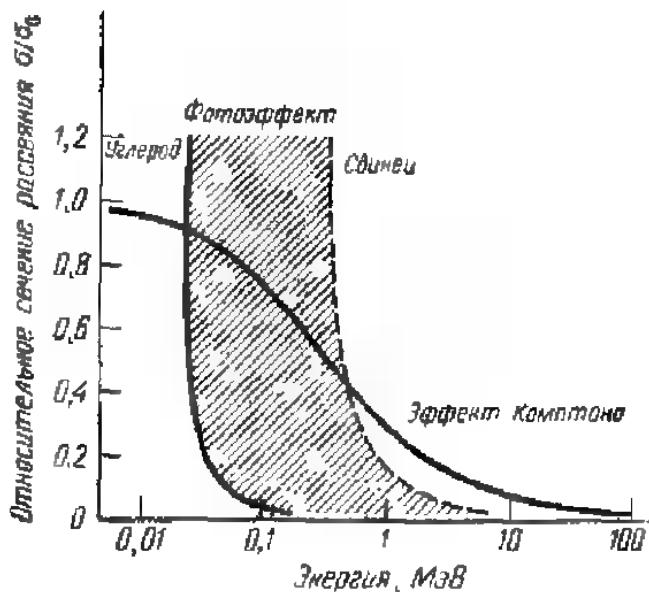


Рис. 2.22. Сечения эффекта Комptonа по сравнению с сечением фотоэффекта как функция энергии падающих фотонов для углерода и свинца.

Из уравнения (2.45) при низких энергиях падающих фотонов, когда  $hck_0 \ll mc^2$ , следует, что  $k \approx k_0$ , т. е. энергия фотонов не изменяется при рассеянии. Такой предельный случай называют томсоновским рассеянием. Если, с другой стороны, энергия падающих фотонов очень высока ( $hck_0 \gg mc^2$ ), то при малых углах  $k \approx k_0$ , а при больших углах  $hck \approx mc^2$ . Следовательно, при высокой энергии падающих фотонов ( $\gg mc^2 = 0,51$  МэВ) и при больших углах рассеянные фотоны имеют одинаковую энергию, не зависящую от энергии падающих фотонов. Соответствующая длина волны  $\lambda_c$  удовлетворяет соотношению

$$\lambda_c \approx \frac{\hbar}{mc}; \quad (2.46)$$

эту величину называют комptonовской длиной волны.

Вероятность рассеяния фотона с  $k_0$  в телесный угол  $d\Omega$  дается формулой Клейна — Нишины [22]

$$d\sigma = \left( \frac{e^2}{2mc^2} \right)^2 \left( \frac{k}{k_0} \right)^2 \left[ \frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0} - 2 + 4\cos^2 \Theta \right] d\Omega, \quad (2.47)$$

где  $\Theta$  — угол между направлениями поляризации падающего и рассеянного фотонов,  $k$  получаются из уравнения (2.45) как функцию угла рассеяния  $\vartheta$ .

Из уравнений (2.45) и (2.47) следует, что наиболее вероятными углами рассеяния являются углы, равные  $0$  и  $180^\circ$ . Интенсивность рассеянного излучения минимальна при угле  $90^\circ$ . С увеличением энергии падающих фотонов интенсивность обратного рассеяния ( $\vartheta = 0^\circ$ ) не очень сильно изменяется, а интенсивность (сечение) прямого рассеяния ( $\vartheta = 180^\circ$ ) убывает.

Полное сечение комптоновского рассеяния для углерода как функция энергии падающих фотонов показано на рис. 2.22. Для сравнения приведена также соответствующая кривая в случае фотоэффекта. Комптоновское рассеяние становится наиболее интенсивным при энергии падающих фотонов выше  $10$  кэВ, когда сечение фотоэффекта резко убывает. Полное сечение рассеяния связано с классическим (томсоновским) сечением, которое может быть вычислено при рассмотрении вынужденных колебаний свободного электрона в поле излучения и определяется выражением

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} r_0^2 = 6,55 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2, \quad (2.48)$$

где  $r_0 = e^2/mc^2$  — классический радиус электрона

### Полный коэффициент поглощения

Как было показано ранее, при прохождении электромагнитного излучения через вещества его интенсивность убывает в результате различных взаимодействий. Изменение интенсивности выражается следующим образом:

$$I = I_0 \exp(-\beta x), \quad (2.49)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего излучения,  $\beta$  — полный коэффициент поглощения,  $x$  — направление распространения излучения. Обычно электромагнитное излучение подчиняется закону поглощения (2.49), причем интенсивность излучения определяется по формуле

$$I = \mathcal{E}^2, \quad (2.50)$$

где  $\mathcal{E}$  — напряженность электрического поля.

При введении представления о фотонах интенсивность определяется как число фотонов, проходящих через единицу поверхности в единицу времени:

$$I = \frac{N}{At}. \quad (2.51)$$

где  $A$  — величина сечения пересекаемой поверхности,  $t$  — время. Из уравнений (2.51) и (2.49) следует, что полный коэффициент поглощения можно вычислить либо путем измерений интенсивности поля, либо путем подсчета числа фотонов, проходящих через вещество. Чувствительные детекторы напряженностя поля излучения используются при низких частотах до 100 000 МГц. Для этого обычно применяют селеновые или германиевые диоды. Разность потенциалов, возникающая в диоде под действием излучения, пропорциональна  $E^2$ . В инфракрасной и оптической областях для детектирования обычно используют фотоэффект; в этом случае определяют число фотоэлектронов. Иногда измеряют выделение тепла, обусловленного поглощением излучения (гл. 6).

■ области высоких частот (высоких энергий) применяют в основном счетчики Гейгера — Мюллера или сцинтиляционные счетчики, которые измеряют число фотонов.

Полный коэффициент поглощения в области средних энергий фотонов имеет следующий вид:

$$\beta = \beta_{ph} + \beta_c + \beta_e; \quad (2.52)$$

коэффициент поглощения  $\beta_{ph}$  обусловлен фотоэффектом

$$\beta_{ph} = N\sigma_{ph}, \quad (2.53)$$

где  $N$  — концентрация атомов;  $\sigma_{ph}$  — полное сечение фотоэффекта, определяемое из уравнения (2.44);  $\beta_c$  — коэффициент поглощения, обусловленный комптоновским рассеянием. Коэффициент  $\beta_c$  получают по формуле

$$\beta_c = NZ\sigma_c, \quad (2.54)$$

где  $N$  — концентрация атомов;  $Z$  — их заряд;  $\sigma_c$  — полное сечение комптоновского рассеяния.  $\beta_e$  — коэффициент поглощения, обусловленный образованием пар электрон — позитрон и равный нулю до энергии фотонов  $\sim 1$  МэВ; затем он быстро возрастает.

Зависимость полного коэффициента поглощения от энергии падающих фотонов показана на рис. 2.23. Из этой зависимости можно видеть, что при относительно низких энергиях фотонов (несколько килоэлектронвольт) поглощение обусловлено в основном фотоэффектом, хотя наблюдается и комптоновское рассеяние. При энергиях порядка 0,1 МэВ вклад фотоэффекта уменьшается и комптоновское рассеяние становится наиболее

интенсивны. При энергии выше 1 МэВ начинает возрастать вероятность образования пар электрон — позитрон и после 30 МэВ поглощение обусловлено в основном этим эффектом.

При очень низких энергиях фотонов (несколько электрон-вольт и менее) фотоэффект несуществен и поглощение обусловлено релеевским рассеянием и резонансными полосами (спектральными линиями), соответствующими электронным переходам в атомах и молекулах. Как упоминалось в начале этой

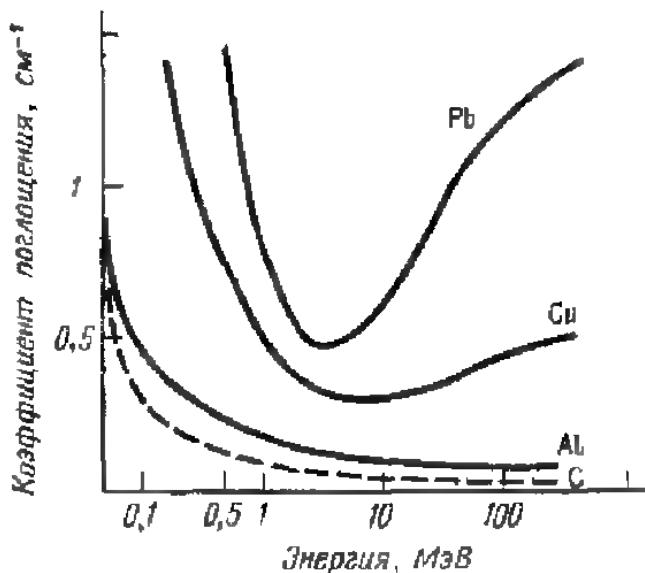


Рис. 2.23. Полный коэффициент поглощения как функция энергии падающих фотонов для свинца, меди, алюминия и углерода

главы, даже при очень низкоэнергетическом излучении ( $10^{-4}$  — 1 эВ) поглощение обусловлено молекулярными переходами — вращениями и колебаниями молекул. В современной органической химии вся область между  $10^{-4}$  эВ и 10 МэВ ( $10^7$  эВ) используется как для анализа и определения структуры веществ, так и для инициирования специфических реакций.

## 2.4. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Основная информация об энергетических состояниях атомов, ионов и молекул получена из спектроскопических измерений, в которых определяют параметры, характеризующие изменения электромагнитного излучения после его взаимодействия с веществом. Таким образом, нас интересует, что происходит с фотоном после его взаимодействия с атомами, ионами или молекулами. Возможно также исследование изменений в атомах, ионах или молекулах после их взаимодействия с фотонами. Эта задача легко решается для газообразных веществ, когда энергия падающих фотонов выше энергии связи электронов. В этом

Тот факт, что энергия ионизации внутренних электронов, измеренная методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оказывается зависящей от химической структуры молекул, указывает на необходимость применения квантовомеханических

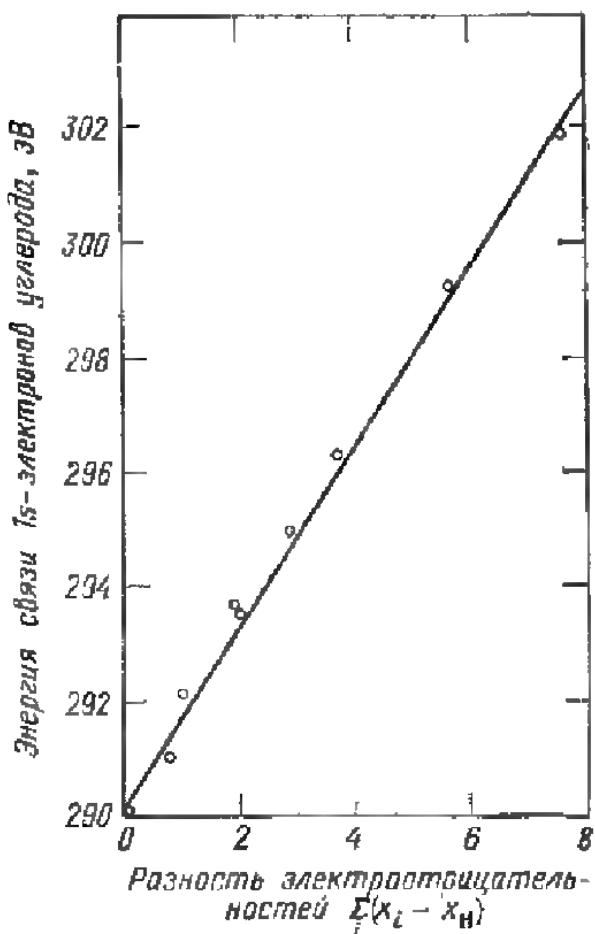


Рис. 2.31. Зависимость энергии 1s-электронов атома углерода от разности электроотрицательностей для галогензамещенных метанов [30]

расчетов. Это означает, что при рассмотрении химической связи недостаточно учитывать только наименее связанные валентные электроны, поскольку важен вклад электронной системы в целом.

В качестве примера обсудим данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для галогензамещенных метанов, подробно изученных Томасом [30]. Энергии связи 1s-электронов углерода были измерены с использованием  $K_{\alpha}$ -излучения магния (1253,6 эВ). Результаты приведены в табл. 2.3, где кроме 1s-электронных энергий атома углерода даны соответствующие значения для атомов галогенов (хлора, фтора). Энергия связи 1s-электронов атома углерода возрастает при замещении атомов водорода галогенами. Это явление объясняется эффектом оття-

гивания электронов заместителем, в результате чего возрастает положительный заряд в области атома углерода и, следовательно, энергия связи внутреннего 1s-электрона углерода.

Таблица 2.3

Энергии связи галогензамещенных метанов, определенные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [30]

Соединение	Энергия связи, эВ			Соединение	Энергия связи, эВ		
	углерод 1s	хлор 1s	фтор 1s		углерод 1s	хлор 1s	фтор 1s
CH <sub>4</sub>	290,8	—	—	CCl <sub>4</sub>	296,3	278,0	—
CH <sub>3</sub> Br	291,8	—	—	CH <sub>3</sub> F	293,6	—	692,4
CH <sub>3</sub> Cl	292,4	277,2	—	CHF <sub>3</sub>	299,1	—	694,1
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	293,9	277,6	—	CF <sub>4</sub>	301,8	—	695,0
CHCl <sub>3</sub>	295,1	277,7	—				

На рис. 2.31 показана зависимость энергии связи (потенциала ионизации) 1s-электронов углерода от разности электроотрицательностей  $\sum_i (x_i - x_H)$ , где  $x_i$  — электроотрицательность атома галогена,  $x_H$  — электроотрицательность атома водорода. Оказывается, что энергия связи увеличивается с возрастанием полной электроотрицательности, обусловленным замещением.

Полуколичественная интерпретация этих явлений дана Зигбаном [31], который предположил, что разность энергий, обусловленная оттягиванием заряда от ядра заместителем, определяется по формуле

$$\Delta E = \frac{qe^2}{r} - e^2 \sum_i \frac{q_i}{R_i}, \quad (2.57)$$

где  $q_i$  — заряд  $i$ -го заместителя,  $R_i$  — расстояние от ядра (в данном случае атом углерода) до  $i$ -го заместителя,  $r$  — радиус оболочки вокруг ядра,  $q$  — доля заряда, удаленного из ядра заместителем,  $e$  — заряд электрона.

Если принять, что  $R_i$  не зависит от вида заместителя, уравнение (2.57) упрощается:

$$\Delta E = qe^2 \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right), \quad (2.58)$$

Ионный характер связи C—X<sub>i</sub> определяется эмпирическим соотношением Горди [32]

$$l = \frac{1}{2} (x_C - x_i), \quad \text{если } |x_C - x_i| < 2, \quad (2.59)$$

где  $x_i$  и  $x_C$  — соответственно электроотрицательности заместителей (*i*) и атома углерода (С). При помощи приведенного соотношения получаем заряд центрального атома углерода

$$q = \frac{1}{2} \sum_i (x_i - x_C). \quad (2.60)$$

Таким образом, изменение энергии связи должно быть пропорционально разности электроотрицательностей, как это и наблюдается:

$$\Delta E_s - \Delta E_{\text{сп.}} \propto \sum_{i=1}^4 (x_i - x_H). \quad (2.61)$$

Конечно, приведенное рассуждение очень упрощенное, однако оно достаточно ясно показывает, что систематическое изучение потенциалов ионизации, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дает важную информацию о природе химической связи.

Фотоэлектронная спектроскопия — относительно новый метод, возможности которого еще не полностью раскрыты. Обзоры появивших результатов содержатся в специальной литературе (см. ниже).

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landau L., Lifshiz E., *The Classical Theory of Fields*, Addison Wesley, London, 1951.
2. Гайдар В., Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1956.
3. Carrara N., *Nuovo Cimento*, **6**, 50 (1949).
4. Reich H. J., *Functional Circuits and Oscillators*, Princeton Univ. Press, New York, 1961.
5. Maiman T. N., *Nature*, **187**, 493 (1960).
6. Townes C. H., J. Inst. Elec. Commun. Eng. (Japan), **36**, 650 (1953); Басов Н. Дж., Прохоров А. М., ДАН СССР, **101**, 47 (1955).
7. Gordon J. H., Zeiger H. I., Townes C. H., *Phys. Rev.*, **95**, 282 (1954).
8. Weber J., *IRE Trans. Electron Devices PGED*, **3**, 1 (1953).
9. Röss D., *Laser Lichtverstärker und Oszillatoren*, Akad. Verlagsges., Frankfurt/Main, 1966.
10. Javaid A., Bennett W. R., Horroff D. R., *Phys. Rev. Letts.*, **6**, 106 (1961).
11. Bell W. E., *Appl. Phys. Letts.*, **6**, 36 (1964).
12. Young R. A., *J. Chem. Phys.*, **40**, 1848 (1964).
13. Sachs M., *Solid State Theory*, McGraw-Hill, New York, 1963.
14. Keyes R. J., Quist T. M., *Proc. IRE*, **50**, 1822 (1962).
15. Дзидзюев М. С., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В., Успехи физ. наук, **100**, 641 (1970).
16. Charlesby A., *Radiation Sources*, Pergamon Press, Oxford, 1964.
17. Jefferson S., *Massive Radiation Techniques*, George Newness Ltd., London, 1964.
18. Miller C. W., *J. Brit. Radio Eng.*, **14**, 361 (1954).
19. Бонч-Бруевич А. М., Ходоров В. А., Успехи физ. наук, **85**, 3 (1965).
20. Козман В., *Введение в квантовую химию*, ИЛ, М., 1960.
21. Klein O., Nishina Y., *Z. Physik*, **52**, 853 (1929).

22. Jobory M. I., Turner D. W., J. Chem. Soc., 5, 141 (1963).
23. Brundie C. R., Turner D. W., Chem. Commun., 1967, 314.
24. Dewar M. J. S., Worley S. D., J. Chem. Phys., 50, 654, 51, 263 (1969).
25. Turner D. W., May D. P., J. Chem. Phys., 45, 471 (1966).
26. Berkowitz J., Chupka W. A., J. Chem. Phys., 51, 2341 (1969).
27. Thomas T. D., J. Chem. Phys., 52, 1373 (1970).
28. Diesen R. W., Wahr J. C., Adler S. E., J. Chem. Phys., 50, 3635 (1969).
29. Bremser W., Messtechnik, 78, 133 (1970).
30. Thomas T. D., J. Am. Chem. Soc., 92, 4184 (1970).
31. Stegbahn S., ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structures Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almqvist and Wiksell, Uppsala, 1967, p. 79.
32. Gordy W., Discuss. Faraday Soc., 19, 11 (1955).

### СПИСОК СПЕЦИАЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов А., Иваненко Д., Квантовая теория поля, ГИТТЛ, М., 1952.
2. Гайтлер В., Квантовая теория излучения, ИЛ М., 1956.
3. Козман В., Введение в квантовую химию, ИЛ М., 1960.
4. Schawlow A. L., Quantum Electronics, Columbia Univ. Press, New York, 1960.
5. Singer I. R., Elements of Maser Theory, Van Nostrand, Princeton, 1960.
6. Townes C. H., Quantum electronics, Columbia Univ. Press, 1960.
7. Singer I. R., Advances in Quantum Electronics, Columbia Univ. Press, 1966.
8. Диодов А. С., Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.
9. Lengyel B. A., Lasers, Wiley, New York, 1963.
10. Файнман Р., Квантовая электродинамика, «Мир», М., 1964.
11. Бонч-Бруевич А. М., Ходовой В. А., Успехи физ. наук, 85, 3 (1965).
12. Hedwig P., Kvantumelektronika (Quantum Electronics), Müszaki Kiadó, Budapest, 1965 (in Hungarian).
13. Ross D., Laser Lichtverstärker und Oszillatoren (Laser light amplifiers and oscillators), Akad. Verlagsges., Frankfurt/Main, 1966.
14. Elion H. A., Laser Systems and Applications, Pergamon Press, Oxford, 1967.
15. Marshall S. L. (ed.), Laser Technology and Applications, McGraw-Hill, New York, 1968.
16. Turner D. W., Baker C., Baker A. D., Brundie C. R., Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London, 1970.
17. Bremser W., Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der Photoelektronenspektroskopie, Messtechnik, 78, 133 (1970).
18. Stegbahn K., Nordling C., Johansson G., Hedman L., Heden P. F., Hamrin K., Gelius U., Bergmark T., Werme L. O., Manne R., Baer Y., ESCA Applied to Free Molecules, North Holland, Amsterdam, 1969.
19. Jorgensen Ch. K., Photoclectron spectrometry of inorganic solids, Chimia, 25, 213 (1971).
20. Turner D. W., Molecular Photoelectron Spectroscopy in Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, 1968.

в однородном внешнем магнитном поле. Первый эксперимент по электронному спиновому резонансу был выполнен в 1945 г. Завойским [9] на парамагнитных солях элементов группы железа. С тех пор этот метод бурно развивается и стал незаменимым при изучении структуры органических и неорганических свободных радикалов. В настоящем разделе обсуждаются основы и техника метода ЭСР. Исследование органических радикалов этим методом подробно рассмотрено в гл. 7, где также проведено сравнение теоретических расчетов с экспериментальными результатами.

### Принцип метода

В гл. I показано, что в однородном магнитном поле неспаренный электрон обладает потенциальной энергией

$$E = g\mu_0\mathcal{H}_0 m_s, \quad (3.28)$$

где  $g$  — спектроскопический коэффициент расщепления, или  $g$ -фактор,  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $\mathcal{H}_0$  — напряженность однородного магнитного поля,  $m_s$  — магнитное квантовое число, соответствующее собственному значению компоненты оператора спина электрона, направленной вдоль поля  $\mathcal{H}_0$ . Величина  $m_s$  для свободных электронов может принимать два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Коэффициент  $g$  для спина свободного электрона без релятивистских поправок должен быть равен двум. Релятивистские вычисления и прямые эксперименты показывают, что  $g$ -фактор несколько отличается от двух и равен 2,0023 [10].

Для свободных электронов магнитное квантовое число ограничивается двумя значениями, поэтому для тех неспаренных электронов, для которых в основном энергетическом состоянии орбитальный момент импульса равен нулю, происходит расщепление магнитных энергетических уровней так, как это показано на рис. 3.5. Различие между этими магнитными подуровнями возрастает линейно с увеличением напряженности магнитного поля. В системе, содержащей парамагнитные ионы или свободные радикалы, магнитные подуровни, показанные на рис. 3.5, заселены в соответствии со статистикой Болтымана:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{g\mu_B\mathcal{H}_0}{kT}\right), \quad (3.29)$$

где  $N_1$ ,  $N_2$  — заселенности уровней с  $m_s = -1/2$  и  $m_s = +1/2$  соответственно.

Раскладывая экспоненту из уравнения (3.29) в ряд и обозначая через  $N_0$  концентрацию неспаренных электронов, для разности заселенностей  $\Delta N_0$  уровней 1 и 2 получим выражение

$$\frac{\Delta N_0}{N_0} \approx \frac{1}{2} \frac{g\mu_B\mathcal{H}_0}{kT}. \quad (3.30)$$

Величину  $\Delta N_0/N_0$  называют равновесной поляризацией электронной спиновой системы в магнитном поле  $\mathcal{H}_0$ .

Парамагнитная восприимчивость вещества определяется следующим выражением:

$$\chi_0 = \frac{M_0}{\mathcal{H}_0} \approx \frac{1}{4kT} g\mu_0 N_0, \quad (3.31)$$

где  $M_0$  — полная концентрация магнитного момента ( $M_0 = -\Delta N_0 g\mu_0$ ).

Накладывая переменное магнитное поле перпендикулярно направлению поляризующего поля  $\mathcal{H}_0$ , можно индуцировать

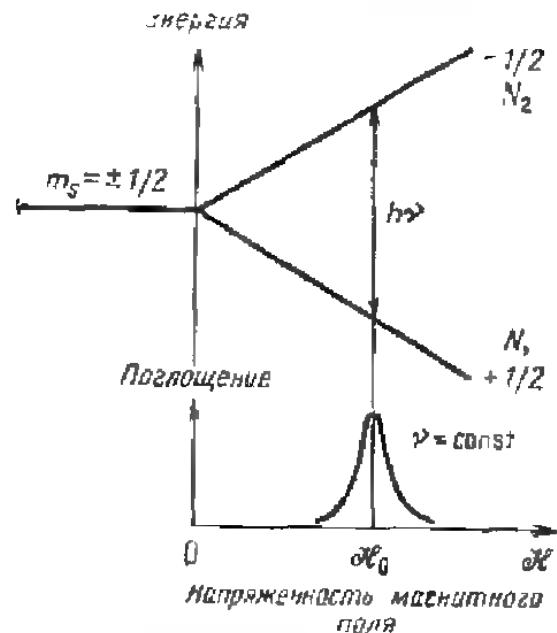


Рис. 3.5 Магнитное расщепление электронного спинового энергетического уровня для свободного радикала.

магнитные дипольные переходы между состояниями с  $m_s = +\frac{1}{2}$  и  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Вероятность перехода пропорциональна разности заселенностей энергетических уровней:

$$\mathcal{P}\left(-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}\right) \propto \exp\left(-\frac{g\mu_0\mathcal{H}_0}{kT}\right). \quad (3.32)$$

Таким образом, чем сильнее поляризация магнитного поля  $\mathcal{H}_0$  и чем ниже температура, тем сильнее поглощение энергии переменного поля. Когда разность заселенностей станет отрицательной ( $N_2 > N_1$ ), электронная спиновая система может перейти в режим лазера (появится вынужденное излучение; см. гл. 2). Обычно  $N_2 < N_1$ , т. е. система поглощает энергию переменного поля. Когда  $N_1 = N_2$ , переходы не происходят и достигается так называемое насыщение. Частота перехода определяется как

$$\nu = \frac{g\mu_0\mathcal{H}_0}{h} \quad (3.33)$$

или

$$\omega = \gamma_e \mathcal{H}_0,$$

для образования позитрония, определяется формулой

$$E_{\min} = V_I - V_{Ps}, \quad (3.22)$$

где  $V_I$  — энергия ионизации атомов или молекул системы,  $V_{Ps}$  — энергия ионизации позитрона (6,8 эВ). Максимальная энергия близка к первому возбужденному уровню атомов или молекул среды, через которую проходит позитрон ( $E^*$ ). При энергиях выше указанной энергия позитрона слишком велика для образования позитрония. Таким образом, обычно интервал Оре определяется выражением

$$\Delta = E^* - (V_I - 6,8). \quad (3.23)$$

Вероятность образования позитрония  $P$  считается приблизительно постоянной для всего энергетического интервала Оре и резко убывает на его границах:

$$\frac{6,8}{V} > P > \frac{E^* - (V_I - 6,8)}{E^*}. \quad (3.24)$$

Существование позитрония впервые было постулировано в 1934 г. Мохоровичем [7] и экспериментально доказано в 1951 г. Дойчем [8]. Позитрон имеет спин, равный  $\frac{1}{2}$ , поэтому существуют две возможности образования позитрония: спины электрона и позитрона параллельны — ортопозитроний (триплет); спины электрона и позитрона антипараллельны — парапозитроний (синглет). Соответственно полный спин позитрония составляет 1 или 0. Так как в случае ортопозитрония магнитное квантовое число может принимать три различных значения ( $m_s = 0, +1, -1$ ), его образование в три раза вероятнее образования парапозитрония, когда возможно единственное значение  $m_s = 0$ .

Согласно общему закону сохранения момента импульса, ортопозитроний аннигилирует в  $3\nu$ -процессе, тогда как парапозитроний — в  $2\nu$ -процессе. Постоянная распада для  $2\nu$ -аннигиляции парапозитрония  $\lambda_p$  имеет вид

$$\lambda_p = \frac{1}{\tau_p} = 4\pi r_0^3 c |\Psi(0)|^2, \quad (3.25)$$

где  $\tau_p$  — время жизни парапозитрония;  $|\Psi(0)|^2$  — плотность вероятности при  $r = 0$ ;  $r_0$  — классический радиус электрона. Для свободного позитрона

$$|\Psi(0)|^2 = \frac{1}{8\pi n^3} \left( \frac{me^2}{\hbar^2} \right)^3. \quad (3.26)$$

где  $n$  — квантовое число энергетического уровня позитрония. Для  $n = 1$  (основное состояние)  $\lambda_p = 8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ; соответствующий период полураспада  $\tau_p = 1,25 \cdot 10^{-20} \text{ с}$ .

Постоянная для Зу-аннигиляции ортопозитрония  $\lambda_0$  определяется выражением

$$\lambda_0 = \frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{1115} \lambda_p, \quad (3.27)$$

где  $\tau_0$  — время жизни ортопозитрония

Основные процессы, происходящие при прохождении позитронов через вещество, показаны на рис. 3.4. Быстрые позитроны зачедляются до энергий из интервала Оре без существенной аннигиляции. В этой энергетической области

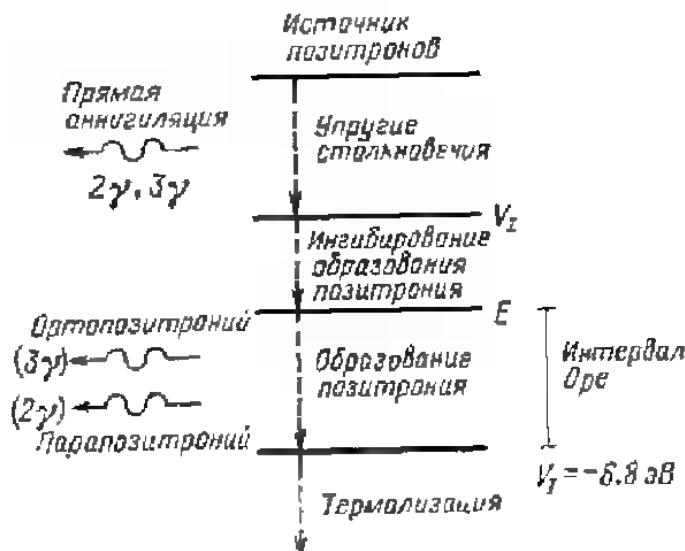


Рис. 3.4. Схематическое представление распада позитронов, проходящих через среду.

осуществляется либо непосредственная аннигиляция, либо образование позитрония и последующая аннигиляция. Существует также вероятность орто-пара-конверсии.

В разд. 3.4 обсуждаются характеристики, влияющие на распад позитронов, которые проходят через органические материалы. Здесь имеют значения не только физические взаимодействия, обсуждавшиеся выше, но и химические реакции позитронов и позитрония с атомами и молекулами. Изучение этих процессов относится к новой области химии — химии позитрона и позитрония.

### 3.2. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИЛОВЫЙ РЕЗОНАНС (ЭСР)

Метод электронного спирального резонанса (метод ЭСР) очень эффективен при изучении систем с неспаренными электронами. Экспериментально метод основывается на расщеплении вырожденных по спину энергетических уровней неспаренного электрона

обменное взаимодействие подавляется ориентационной зависимостью дицюль-дипольного взаимодействия (рис. 3.7, а). В этом случае регистрируется производная спектра поглощения. В спектрах более разбавленных растворов проявляется сверхтонкая

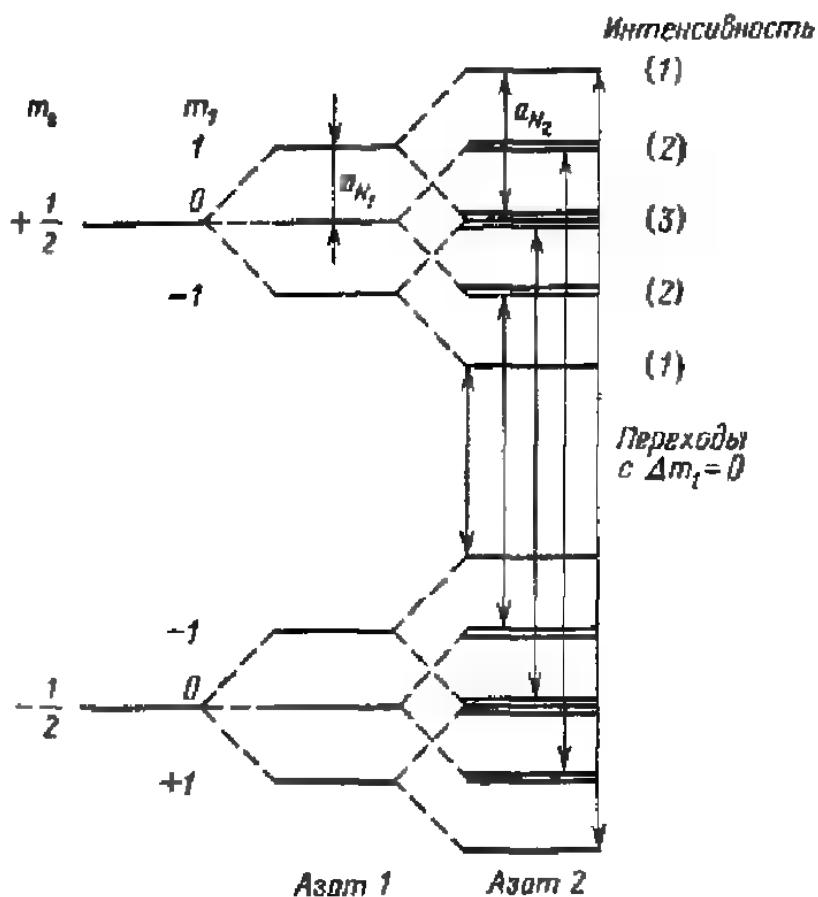


Рис. 3.9. Сверхтонкое расщепление энергетических уровней в  $\alpha,\alpha'$ -дифенил- $\beta$ -нитрилгидразиде, обусловленное ядрами азота.

структуре (рис. 3.7, б) в результате взаимодействия неспаренных электронов с двумя ядрами азота. Так как спин ядер азота  $I$  равен единице, сверхтонкое взаимодействие с азотом должно привести к  $2I+1=3$  энергетическим уровням, соответствующим значениям  $m_I = -1, 0, +1$ . В данном случае неспаренный электрон взаимодействует с двумя ядрами азота с различными энергиями взаимодействия. Полное число линий должно соответствовать уравнению (3.46) и равно  $3 \cdot 3 = 9$ . Реальный спектр, показанный на рис. 3.7, б, содержит пять линий, потому что некоторые линии совпадают. Диаграмма расщепления энергетических уровней показана на рис. 3.9, где также указаны магнитный дипольный момент переходов с  $\Delta m_I = 0$  и относительные интенсивности. Видно, что спектр состоит из пяти экспериментально наблюдавшихся линий с отноше-

ием интенсивностей  $1:2:3:2:1$ . Для сильно разбавленного обескислороженного раствора наблюдается более «богатая» сверхтонкая структура (рис. 3.8). Данное расщепление обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с протонами кольца; постоянная расщепления составляет  $0,1$  Гц [15]. Сверхтонкое взаимодействие в ЭСР подробно обсуждается в гл. 7.

### Экспериментальная техника ЭСР

В последние два десятилетия спектроскопия ЭСР бурно развивается. Стали доступными многие типы спектрометров. Ранее ЭСР-спектрометры снабжались большими магнитами весом несколько тонн. В последнее время сконструированы компактные спектрометры малого размера с высокими разрешающей способностью и чувствительностью [16].

Как было показано ранее, для определения концентрации парамагнитных центров с высокой чувствительностью необходимы возможно более высокие частоты и соответствующие магнитные поля. На практике существует предел доступных напряженностей магнитного поля, потому что магниты с хорошей однородностью поля выше  $20$  кГц очень дороги. В современных ЭСР-спектрометрах используются в основном микроволны  $X$ -диапазона (длина волны  $3,2$  см),  $K$ -диапазона ( $1,2$  см) и  $J$ -диапазона ( $8$  мм). Чувствительность стандартного спектрометра в  $X$ -диапазоне составляет  $\sim 10^{10}$  спин/Гц (при комнатной температуре), следовательно, образец должен содержать более  $10^{10}$  неспаренных электронов, когда соответствующие спектральные линии имеют ширину  $1$  Гц. Для более широких линий необходимо большее число парамагнитных центров, которое примерно соответствует концентрации свободных радикалов  $10^{-7} - 10^{-6}$  моль/л. Для реальных измерений, когда необходимо провести количественный анализ, концентрация свободных радикалов должна быть  $\sim 10^{-3} - 10^{-6}$  моль/л. Чувствительность можно улучшить на  $1 - 2$  порядка при использовании небольшой ЭВМ (см. ниже).

Минимальная обнаруживаемая концентрация неспаренных электронов определяется выражением [17]

$$N_{\min} = C \frac{\gamma_e}{\gamma_s} \frac{1}{Q} \left( \frac{TS}{P_0} \right)^{1/2}, \quad (3.48)$$

где  $C$  — множитель, зависящий от технических параметров спектрометра,  $\gamma_e$  и  $\gamma_s$  — объемы резонатора и образца соответственно,  $Q$  — фактор лобротности резонатора, содержащего образец (его значение изменяется от  $2000$  до  $5000$  в зависимости от энергетических потерь образца),  $T$  — температура,  $P_0$  — микроволновая мощность,  $S$  — ширина полосы спектрометра.

увеличения эффективного расстояния между неспаренными электронами и вращения молекул, которое ослабляет зависимость взаимодействия от ориентации. Именно поэтому спектры ЭСР с высокой степенью разрешения получают только для сильно разбавленных растворов. Наблюдается также другой тип спин-спинового взаимодействия, который не связан с ориентацией, — обменное взаимодействие. Оно происходит вследствие частичного перекрывания электронных плотностей и приводит к

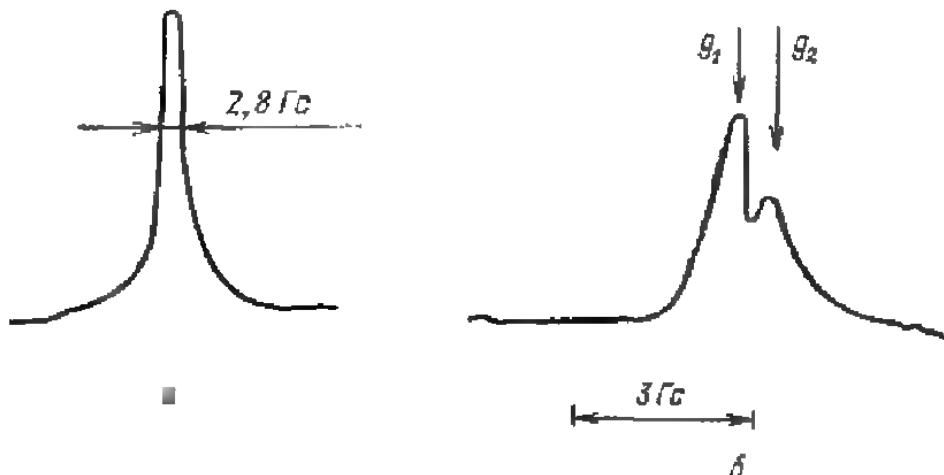


Рис. 3.6. Спектр ЭСР твердого  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразида [14].

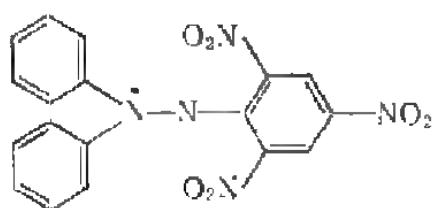
*a* — линия поглощения монокристалла, частота 0,4 Гц; *b* — поликристаллический образец, частота 22 Гц.

сужению спектральных линий. Для радикалов в твердой фазе, когда эффективное расстояние между неспаренными электронами очень мало, а перекрывание электронных плотностей велико, соответствующие линии искажаются. Вместо гауссовой формы линии [уравнение (3.42)] наблюдается лоренцева форма

$$f(\omega - \omega_0) = L(\omega - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{T_2^e}{1 + (\omega - \omega_0)^2 / (T_2^e)^2}, \quad (3.47)$$

Лоренцева линия уже, но имеет более размытые края, чем гауссова линия.

В качестве иллюстраций на рис. 3.6–3.8 показаны спектры ЭСР стабильного свободного радикала  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила (ДФПГ) в различных фазовых состояниях. Структура этого радикала следующая:



В твердом состоянии этот радикал стабилен в течение нескольких лет, в растворе — в течение нескольких недель. В спектре

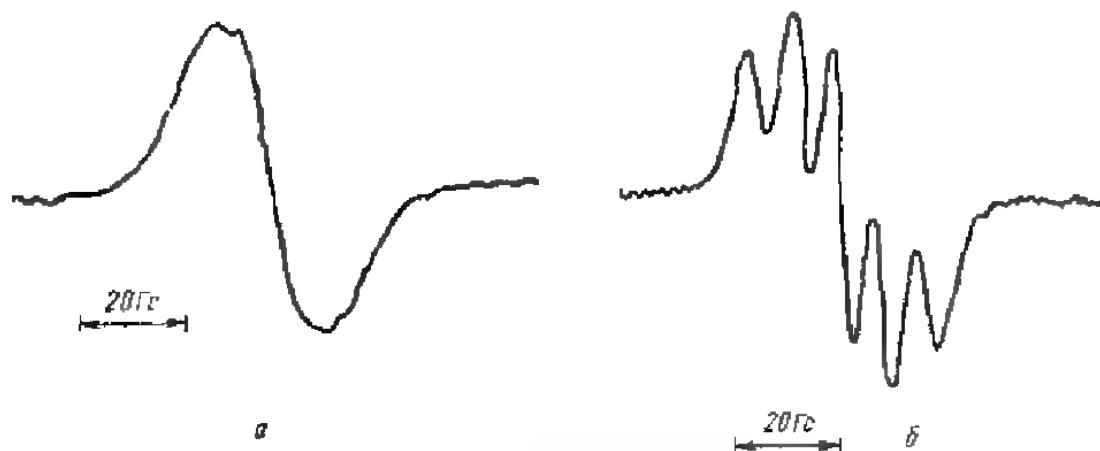


Рис. 3.7. Производная спектра ЭСР раствора  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -фенилгидразида в бензоле.

$\alpha = 10^{-1} \text{M}$ ,  $\beta = 10^{-3} \text{M}$

моноокристалла ДФПГ наблюдается единственная лоренцева линия, соответствующая сильному обменному взаимодействию (рис. 3.6, а). Установлено, что значение  $g$ -фактора зависит от

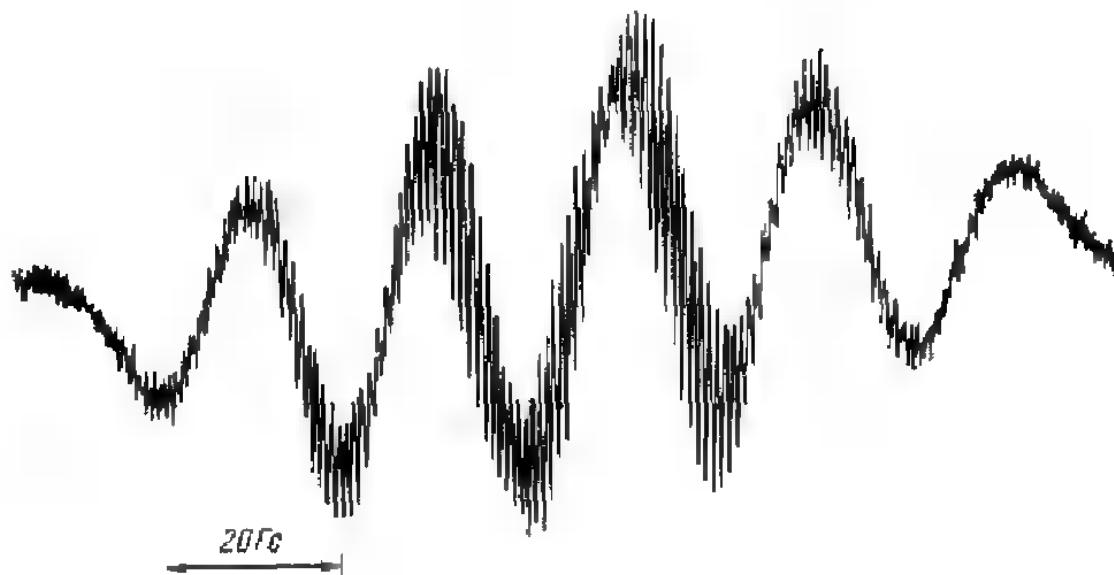


Рис. 3.8 Спектр ЭСР обескислорожденного  $10^{-1} \text{M}$  раствора  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -фенилгидразида в толуоле.

ориентации кристаллографических осей по отношению к внешнему магнитному полю [14]. В спектре поликристаллического образца наблюдается структура, обусловленная анизотропией  $g$ -фактора (рис. 3.6, б). В спектре концентрированного раствора линии уширяются и их гауссова форма указывает на то, что

Использование небольших ЭВМ для усовершенствования техники ЭСР началось сравнительно недавно, однако полученные результаты многообещающи. Вероятно, в ближайшем будущем небольшие ЭВМ будут широко применяться для обработки экспериментальных данных.

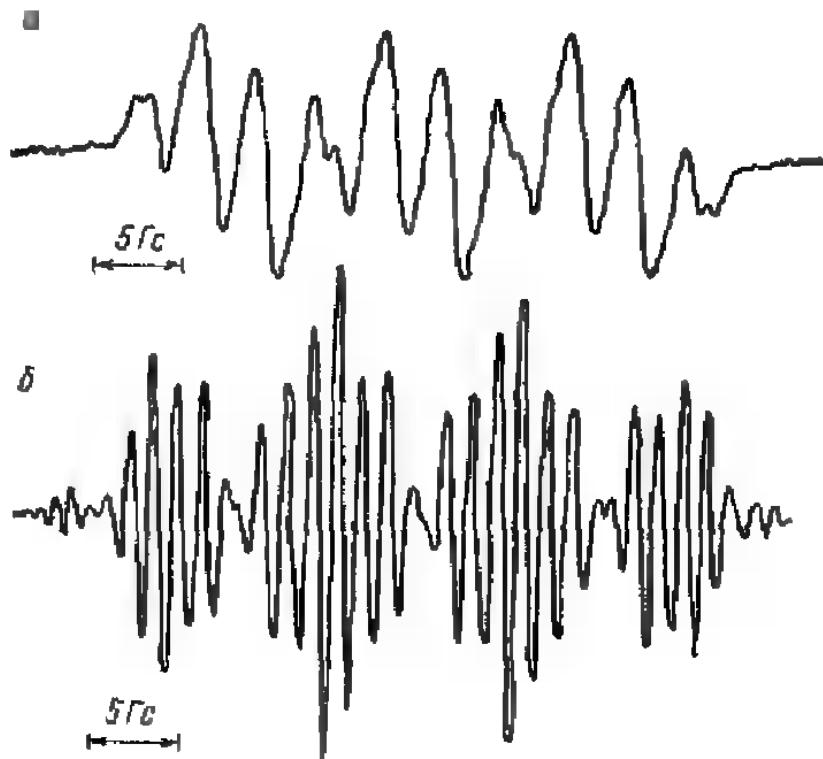


Рис. 3.14. Обработка спектра ЭСР нитроксильного радикала (см. текст) при помощи ЭВМ [22]  
а — необработанный спектр; б — спектр, обработанный для выявления СТС, связанных с протонами костицы

дущем небольшие ЭВМ будут широко применяться для обработки экспериментальных данных.

### Двойной электрон-ядерный резонанс (ДЭЯР)

Этот метод был предложен в 1956 г. Фэером [23] и в дальнейшем развит для изучения свободных радикалов [24]. В рассматриваемых экспериментах образец подвергается действию микроволнового поля, которое настраивается на линию электронного спинового резонанса в соответствии с условием резонанса (3.33). Микроволновая частота и магнитное поле поддерживаются в резонансе и в то же время накладывается другое радиочастотное поле, соответствующее разности энергий между энергетическими уровнями сверхтонкой структуры.

Микроволновая мощность поднимается до значения, которое близко к насыщению ЭСР-перехода. Это проявляется в снижении интенсивности линий. Затем частота второго р. ч.-поля сканируется в пределах, соответствующих постоянным сверхтонкого

взаимодействия, и записывается ЭСР-уровень поглощения (при постоянных поле и микроволновой частоте). Полученный таким образом спектр называют *спектром стационарного ДЭЯР* [25].

Причина влияния второго р. ч.- поля на интенсивность линий ЭСР объясняется на рис. 3.15 для простейшего случая взаимодействия электрона с двумя протонами. В этом случае энергии электронов расщепляются на две компоненты в соответствии с уравнением (3.28) согласно двум квантовым магнитным числам спина электрона  $m_s = \pm 1/2$ . В результате сверхтонкого

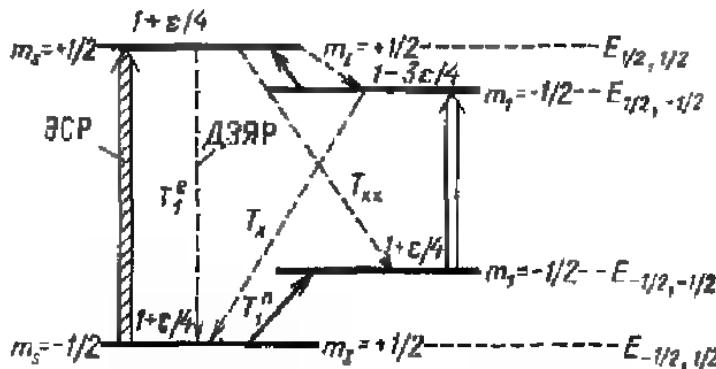


Рис. 3.15. Система магнитных сверхтонких энергетических уровней неспаренного электрона, взаимодействующего с двумя протонами. Показаны ЭСР- и ДЭЯР-переходы.

взаимодействия с протоном эти уровни дополнительно расщепляются на две компоненты в соответствии с уравнением (3.45) для  $m_t = \pm 1/2$ . Разность между уровнями сверхтонкой структуры определяется постоянной сверхтонкой структуры  $a$ . Оператор Гамильтона такой системы имеет вид

$$\hat{H} = \mu_0 g \hat{\mathcal{H}} - g_I \mu_I \hat{\mathcal{I}} + ha \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{I}}, \quad (3.51)$$

где  $g$  — гензорный  $g$ -фактор,  $g_I$  — ядерный фактор,  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $\mu_I$  — ядерный магнетон,  $\mathcal{H}$  — внешнее магнитное поле,  $\hat{\mathbf{I}}$  — оператор спина ядра,  $\hat{\mathbf{S}}$  — оператор спина электрона,  $a$  — постоянная сверхтонкой структуры.

Энергетические собственные значения для системы из электрона и одного протона имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} E_{1/2, 1/2} &= \frac{1}{2} g \mu_0 \mathcal{H}_0 + \frac{1}{4} ha - \frac{1}{2} g \beta \mu_I \mathcal{H}_0, \\ E_{1/2, -1/2} &= \frac{1}{2} g \mu_0 \mathcal{H}_0 - \frac{1}{4} ha + \frac{1}{2} g \beta \mu_I \mathcal{H}_0, \\ E_{-1/2, -1/2} &= -\frac{1}{2} g \mu_0 \mathcal{H}_0 + \frac{1}{4} ha + \frac{1}{2} g \beta \mu_I \mathcal{H}_0, \\ E_{-1/2, 1/2} &= -\frac{1}{2} g \mu_0 \mathcal{H}_0 - \frac{1}{4} ha - \frac{1}{2} g \beta \mu_I \mathcal{H}_0. \end{aligned} \quad (3.52)$$

где  $g$  — эффективная компонента  $g$  тензора для электропов или в случае жидкостей (растворов) электронный  $g$ -фактор. Индексы у собственных значений энергии отвечают соответственно электронному и ядерному магнитным квантовым числам  $m_s$  и  $m_b$ . Согласно правилам отбора, возможны два ЭСР-перехода с

$$\Delta m_s = \pm 1, \quad \Delta m_b = 0.$$

Такие переходы наблюдаются в области микроволновых частот в виде дробных линий. Можно также индуцировать переходы между сверхтонкими уровнями при более низких частотах. Соответствующие правила отбора записываются в виде

$$\Delta m_s = 0, \quad \Delta m_b = \pm 1.$$

Результаты двух возможных переходов показаны на рис. 3.15 жирными стрелками. Подробный анализ ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проведен в гл. 5 и 6. В случае ядерного магнитного резонанса при помощи измерения поглощения р. ч. поля можно наблюдать переходы с  $\Delta m_b = \pm 1$ . При двойном электронном резонансе наблюдается влияние этих переходов на ЭСР-переходы. Возможность такого наблюдения появляется только в том случае, когда на заселенность электронных спиновых уровней могут заметно влиять индуцированные переходы между определенными сверхтонкими уровнями. Следует ожидать заметного влияния заселенности ЭСР-уровней вблизи точки насыщения, где заселенности электронных спиновых уровней близки между собой.

Заселенность энергетических уровней в отсутствие микроволнового поля и в первом приближении в слабом поле определяется формулой

$$N_{\nu_1, \nu_2} = N_{\nu_1, -\nu_2} = \frac{N}{4} \exp\left(-\frac{g\mu_0\mathcal{H}_0}{2kT}\right) \approx \frac{N}{4}(1 - e),$$

$$N_{-\nu_1, \nu_2} = N_{-\nu_1, -\nu_2} = \frac{N}{4} \exp\left(\frac{g\mu_0\mathcal{H}_0}{2kT}\right) \approx \frac{N}{4}(1 + e), \quad (3.53)$$

где

$$e = \frac{g\mu_0\mathcal{H}_0}{2kT}.$$

Когда  $m_b = -1/2 \rightarrow +1/2$ , ЭСР-переход насыщает уровни, и соответствующие заселенности становятся одинаковыми:

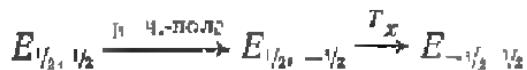
$$N_{-\nu_1, \nu_2} = N_{\nu_1, \nu_2} = 1 + \frac{e}{4} = N_{-\nu_1, -\nu_2},$$

но отличаются от заселенности  $N_{\nu_1, -\nu_2}$ :

$$N_{\nu_1, -\nu_2} = 1 - \frac{3e}{4}.$$

Ясно, что разность заселенностей уровней  $N_{\nu_1, \nu_2}$  и  $N_{-\nu_1, -\nu_2}$ , равная  $e = g\mu_B\mathcal{H}_0/2kT$ , возникает в результате насыщения уровней  $N_{\nu_1, \nu_2}$  и  $N_{-\nu_1, -\nu_2}$ . Насыщение описывается временем спин-решеточной (продольной) релаксации  $T_1^e$  [см. уравнение (3.41)]. Аналогично ЯМР переходы задаются временем ядерной спин-решеточной релаксации  $T_1$ , определяемым для ядерной спиновой системы таким же образом, как  $T_1^e$  для электронной спиновой системы (подробное обсуждение см. в гл. 5). При комнатной температуре  $T_1^e$  обычно порядка  $10^{-9}$  с, тогда как  $T_1$  может быть порядка 1 с.

При ДЭЯР кроме  $T_1^e$  и  $T_1$  имеют место еще два релаксационных процесса, соответствующие переходам с  $\Delta(m_s + m_I) = 0$  и  $\Delta(m_s + m_I) = 2$ ; их называют *кросс-релаксацией*. Времена кросс-релаксации обозначены на рис. 3.15 через  $T_x$  и  $T_{xx}$ . Кросс-релаксационные процессы представляют боковые каналы, по которым спины, возбужденные до уровня  $E_{\nu_1, \nu_2}$ , могут терять энергию помимо обычного  $T_1^e$ -процесса. На рис. 3.15 показано, что имеется два таких пути:



и



Эти пути реализуются только в том случае, когда сверхтонкие энергетические уровни замыкаются р. ч.-полем, частота которого подстраивается в ДЭЯР-эксперименте. Соответствующие частоты ЯМР-переходов в первом приближении даются формулами [26]

$$\nu_1 = \frac{a}{2} - \nu_0, \quad \nu_2 = \frac{a}{2} + \nu_0,$$

где  $a$  — постоянная сверхтонкой структуры в единицах частоты,  $\nu_0 = g\mu_B\mathcal{H}_0/h$  — частота свободного ядерного резонанса. При частотах  $\nu_1$  и  $\nu_2$  заселенность уровня  $E_{\nu_1, \nu_2}$  понижается из-за боковых путей релаксационного процесса и соответственно уменьшается эффективное время релаксации ЭСР перехода.

Таким образом, следует ожидать появления двух линий ДЭЯР, расположенных симметрично относительно частоты  $\nu_0$  свободного спина ядра. Это не всегда наблюдается, потому что процессы, характеризуемые  $T_x$  и  $T_{xx}$ , не являются однаково эффективными. Процесс с  $T_{xx}$  соответствует переходу  $\Delta(m_s + m_I) = 2$ , который обычно намного менее вероятен, чем переход  $\Delta(m_s + m_I) = 0$  ( $T_x$ -процесс). Поэтому линии стационарного ДЭЯР имеют различные интенсивности; иногда наблюдается только половина спектра, соответствующего  $T_x$ -процессу.

появляется возможность эффективного изучения спиртового обмена и химических обменных реакций рассмотренным методом [32].

### 3.3. ХИМИЯ ЭЛЕКТРОНА

Электроны — простейшие свободные радикал-анионы — играют очень важную роль в различных химических реакциях, особенно в фотохимических и радиационно-химических реакциях, когда электроны высвобождаются из атомов и молекул. Недавно было выяснено, что в некоторых реакциях в жидкой и твердой фазах связанные электроны, высвобождающиеся в результате теплового возбуждения, также могут играть существенную роль. В этом разделе обсуждены пути образования и связывания электронов, а также кратко описаны экспериментальные методы определения концентрации связанных и свободных электронов в органических системах.

#### Электроны в органических жидкостях и твердых телах

Обычно электроны в атомах, ионах или молекулах связываются в результате кулоновского притяжения. В атомах и молекулах энергия связи имеет величину порядка 10 эВ. В металлах электроны не локализованы на отдельных атомах; считается, что они свободно движутся по решетке. Общепринята точка зрения, согласно которой предполагают, что электроны захватываются потенциальными ямами разной глубины и размеров. Некоторые потенциальные ямы представляют химические связи (в атомах и молекулах), другие могут быть только физическими «ловушками» (в твердых и жидких системах).

Материалы, в которых тепловой энергии достаточно для создания большой концентрации свободных электронов, называют полупроводниками. Известно очень много органических полупроводников [33]. Если к системе приложена внешняя разность потенциалов, то электроны, высвобождаемые при тепловом возбуждении, появляются в виде электрического тока. Электропроводность материала определяется выражением

$$\sigma_e = e \frac{v_e}{\mathcal{E}} N_e, \quad (3.55)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $v_e$  — скорость электрона в электрическом поле  $\mathcal{E}$ ,  $v_e/\mathcal{E}$  — подвижность [см/(В·с)],  $N_e$  — концентрация свободных электронов. Установлено, что в полупроводниках и диэлектриках электропроводность зависит от температуры по следующему закону [33]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right). \quad (3.56)$$

где  $\sigma_0$  — постоянная,  $E_c$  — энергия активации электропроводности,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Уравнение (3.56) экспериментально подтверждается для большого числа материалов, исключая металлы, электропроводность которых уменьшается с повышением температуры.

Уравнение (3.56) качественно соответствует общей картине, согласно которой все электроны в любых диэлектриках или полупроводниках можно считать захваченными потенциальными ямами. Рассмотрим вероятность того, что электрон преодолеет прямоугольный потенциальный барьер. Электрон вне потенциальной ямы (первая область) свободен и описывается следующим уравнением Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dx^2} - E\psi_1 = 0. \quad (3.57)$$

В потенциальной яме (вторая область) постоянный потенциал  $V_0$  действует на электрон, и соответствующее уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + (E - V_0)\psi_2 = 0. \quad (3.58)$$

В области за потенциальной ямой (третья область) частица снова становится свободной, поэтому для  $\psi_3$  опять справедливо уравнение (3.57). Вероятность появления электрона в третьей области можно рассчитать, решая уравнения (3.57) и (3.58). В результате получим

$$\mathcal{P}_{1-3} = \psi_3^* \psi_3 = \exp \left\{ - \left( \frac{2[2m(V_0 - E)]^{1/2}}{\hbar} \right) \right\}. \quad (3.59)$$

В общем случае, когда потенциал является произвольной функцией координат, вероятность  $\mathcal{P}_{1-3}$  равна \*)

$$\mathcal{P}_{1-3} = \exp \left\{ - 2 \int_{x=b}^d \left( \frac{2m[V(x) - E]}{\hbar} \right)^{1/2} dx \right\}, \quad (3.60)$$

где  $d$  — ширина потенциальной ямы.

Ясно, что для электрона существует конечная вероятность преодолеть потенциальный барьер, который выше его энергии. Это явление называют *туннельным эффектом*. Оно очень часто встречается в атомной и ядерной физике, а также в физике твердого тела. Очевидно, что туннельный эффект не возможен в рамках классической физики; классическая частица не может преодолеть потенциальный барьер, который выше ее собственной энергии. Однако в оптике существует аналогичное явление: после

\*) Здесь автор приводит приближенную квазиклассическую формулу — *Прим. ред.*

полного отражения волны от границы двух сред можно вычислить и экспериментально наблюдать волну с экспоненциально малой интенсивностью, перешедшую во вторую среду.

### Зонная модель электронно-дырочной проводимости

В органических твердых телах электроны можно рассматривать как частицы, заключенные в систему потенциальных ям. Взаимодействие между электронами весьма существенно, поэтому состояние каждого отдельного электрона нельзя, вообще говоря, исследовать независимо. Существуют два предельных случая. Один из них реализуется, когда взаимодействие между электронами мало по сравнению с энергией связи; тогда взаимодействие можно трактовать как возмущение. Это справедливо для большинства органических изоляторов и полупроводников. В другом предельном случае величина межэлектронного взаимодействия имеет тот же порядок, что и энергия связи (или даже больше). При этом считается, что электроны движутся в периодическом потенциальном поле, образованном притягивающими центрами решетки. В этом предположении заключается квантовомеханический подход при описании металлов и полупроводников [35].

Волновая функция для электрона в периодической кристаллической решетке имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}, t) = U_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} Et\right], \quad (3.61)$$

где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $E$  — энергия электрона,  $U_k(\mathbf{r})$  — функция, представляющая модулирующее действие кристаллической решетки,  $\psi(\mathbf{r}, t)$  — волна Блоха.

Здесь ситуация аналогична дифракции электромагнитных волн на центрах кристаллической решетки. Так же, как и в случае дифракции, некоторые значения  $\mathbf{k}$  разрешены, а некоторые запрещены. В одномерном случае условие, определяющее разрешенные значения  $\mathbf{k}$ , следующее [35]:

$$\cos(k_z) = \cos\left\{\left[\frac{8\pi^2 m E}{\hbar^2}\right]^{1/2} z\right\} + \left\{\frac{2\pi^2 m z^2 \langle V \rangle^2}{\hbar^4 E}\right\}^{1/2} \sin\left[\frac{8\pi^2 m E}{\hbar^2}\right]^{1/2} z, \quad (3.62)$$

где  $m$  — масса электрона,  $E$  — энергия электрона,  $k_z$  —  $z$ -компонента волнового вектора,  $\langle V \rangle$  — среднее значение потенциала. Энергии, для которых удовлетворяется неравенство

$$|\cos k_z| \geq 1,$$

запрещены, т. е. при значениях

$$|k_z| = \pm \frac{n\pi}{z} \quad (3.63)$$

начинаются запрещенные энергетические зоны, аналогичные минимумам интерференционной картины в волновой оптике. Уравнение (3.63) является непосредственным аналогом брэгговского условия дифракции рентгеновских лучей на периодической решетке. Таким образом, сильное межэлектронное взаимодействие приводит к расширению энергетических уровней систем атомов или молекул — чередующиеся энергетические зоны — запрещенные и разрешенные — для электронов, свободно перемещающихся по всему твердому телу (рис. 3.20). Нижняя энергетическая зона обычно заполнена электронами; в полупроводниках

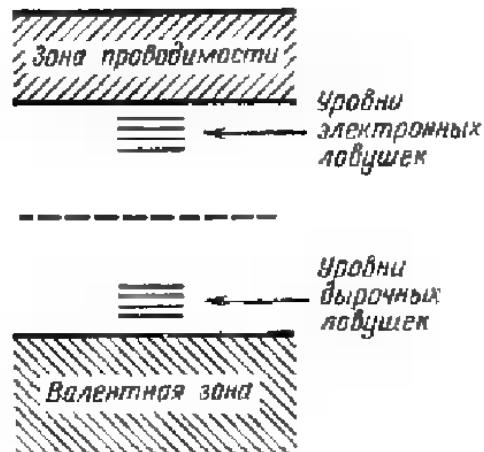


Рис. 3.20. Зона проводимости и валентная зона в органических полупроводниках.

она называется валентной зоной. Последующие энергетические зоны могут быть пустыми. При возбуждении электрона положительный заряд (дырка) остается в валентной зоне, а электрон переходит в зону проводимости. Между валентной зоной и зоной проводимости могут находиться изолированные уровни-ловушки. Если система находится под действием внешнего электрического поля  $\mathcal{E}$ , электроны и дырки движутся в противоположных направлениях навстречу друг другу, что в результате приводит к полной электронно-дырочной проводимости

$$\sigma = e(\mu_e N_e + \mu_h N_h), \quad (3.64)$$

где  $\mu_e$  и  $\mu_h$  — подвижности электронов и дырок соответственно,  $N_e$  и  $N_h$  — соответствующие концентрации.

Согласно изложенной выше концепции, в которой электрон трактуется как свободная волна, модулированная периодическим циклом, электронная волна, распространяющаяся в металлах и полупроводниках, не является плоской волной, а представляет пакет из плоских волн, определяемый функцией  $U_k$  [уравнение (3.61)]. Уравнение движения волнового пакета под действием электрического поля  $\mathcal{E}$  имеет вид

$$\hbar \frac{dk}{d\zeta} = e\mathcal{E}. \quad (3.65)$$

Убывание концентрации (распад) захваченных электронов в линейном полиэтилене, измеренное при помощи ЭСР с нагреванием после облучения, показано на рис. 3.27 [49]. Видно, что после быстрого спада концентрации захваченных электронов

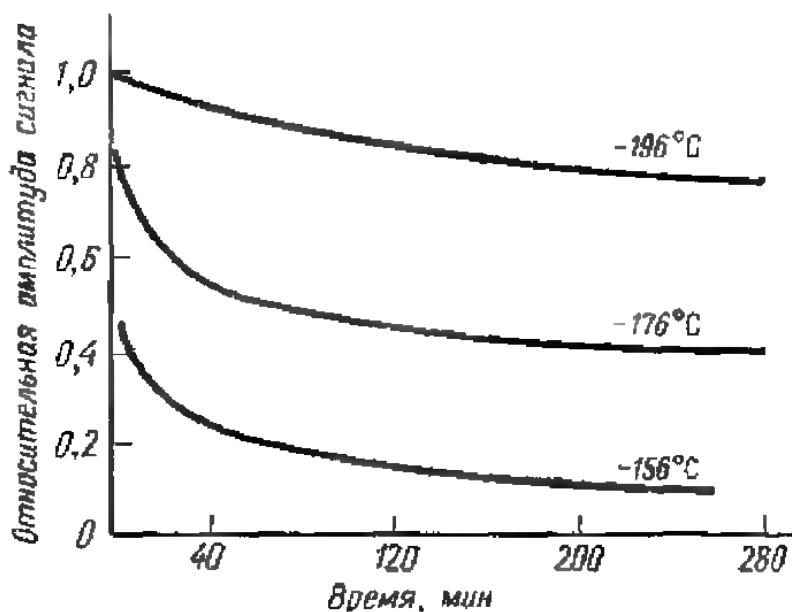


Рис. 3.27. Убывание концентрации захваченных электронов в линейном полиэтиле при ступенчатом нагревании [49].

начинается медленный спад. Быстрые процессы могут быть достаточно хорошо описаны следующим выражением, отвечающим реакции первого порядка:

$$\ln [N_e(t) - N_e(t_0)] = -\kappa t + \ln [N_e(0) - N_e(\infty)] \{1 - \exp[-\kappa(t - t_0)]\}, \quad (3.77)$$

где  $N_e$  — концентрация электронов,  $N_e(0)$  и  $N_e(\infty)$  — соответственно начальная ( $t = 0$ ) и конечная ( $t = \infty$ ) концентрации,  $\kappa$  — константа скорости процесса.

Предполагая, что постоянная  $\kappa$  подчиняется закону Аррениуса

$$\kappa(T) = A_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right], \quad (3.78)$$

можно определить энергию активации этого процесса  $E_a$ . Из полученных экспериментально кривых установлено значение этой энергии порядка 1,5 эВ (3,3 ккал/моль). Соответствующая постоянная оказалась равной по порядку величины  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>.

В температурных областях между 77 и 127 К наблюдается убывание концентрации захваченных электронов и энергия активации возрастает, т. е. уравнение Аррениуса (3.78) не имеет места.

Этот факт — ступенчатый характер рассматриваемого процесса указывают на то, что после облучения электропы захватываются при различных энергиях. При нагревании опустошаются только ловушки определенного типа, — остальные остаются заполненными. Таким образом, быстрый спад концентрации соответствует высвобождению электронов из ловушек с определенной энергией. При более высоких температурах электропы из ловушек с большими энергиями также становятся свободными.

Такой же ступенчатый характер наблюдается при тепловом убывании концентрации свободных радикалов, которые после облучения связываются [50]. Например, в линейном полиэтилене последовательный распад алкильных радикалов



наблюдается при температурах от 77 до 250 К, т. е. приблизительно в той же области, где наблюдалось последовательное убывание концентраций электронов. Энергия, вызывающая этот распад, составляет  $\sim 0,15$  эВ. Хотя не существует количественной связи между убыванием концентрации связанных электронов и распадом свободных радикалов, разумно предположить [51], что электроны, становящиеся после облучения свободными, взаимодействуют с радикалами с образованием анионов по реакции типа (3.76). Подобным образом объясняется спад концентрации радикалов и связанных электронов при нагревании. Из уравнения (3.76) следует, что, когда захваченные радикалы и электроны одновременно присутствуют в твердом теле, после повышения температуры большинство особенно глубоких ловушек электронов оказываются радикалами.

Ступенчатый распад радикалов обнаружен в большом числе органических и неорганических систем [51]. Это явление связано с механизмом захвата, т. е. со структурой твердого тела, а не непосредственно с реакционной способностью веществ. Природа ловушек в неорганических кристаллах (в частности, в галогенидах щелочноземельных металлов) довольно хорошо известна. Для органических тел, особенно аморфных, существует очень мало данных о структуре центров захвата. Проблема связывания носителей заряда в твердых телах имеет отношение к теории экситонов, обсуждаемой в гл. 8.

По-видимому, методом ЭСР измеряется концентрация не всех захваченных электронов. Прежде всего *g*-фактор захваченных электронов зависит от симметрии центров захвата, поэтому

Захваченные электроны также можно определить спектральными методами. Это основано на том факте, что захваченные электроны имеют дискретные уровни энергии, аналогичные уровням в атомах или молекулах. Энергетические уровни систем зависят от притягивающего потенциала и размеров ловушек. Переходы между энергетическими уровнями вызывают определенное окрашивание, т. е. появление полосы поглощения,

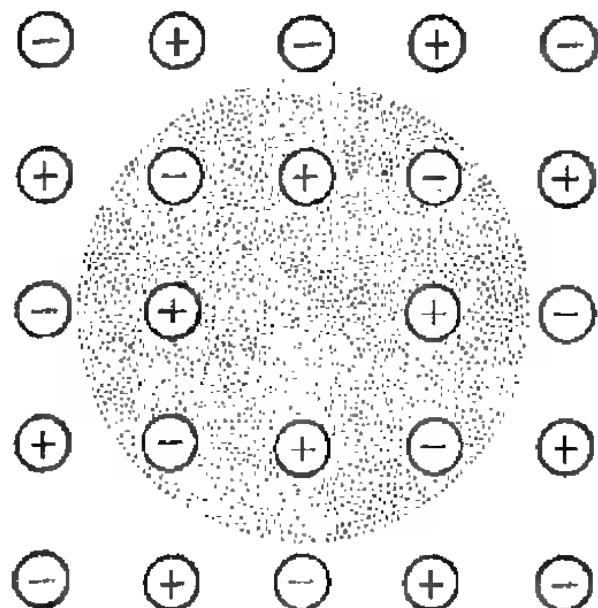


Рис. 3.25. Электрон, захваченный в кристаллической вакансии (*F*-центр).

соответствующей связанным электронам. Классическим примером служат *F*-центры, образующиеся в кристаллах галогенидов щелочных металлов [45] при облучении, электролизе или механическом воздействии. Эти центры представляют электроны, попавшие в дефекты ионной кристаллической решетки, там, где отсутствуют вершины этой решетки (рис. 3.25). Электроны захватываются притягивающим потенциалом окружающих их вершин решетки. Кристалл NaCl, содержащий захваченные электроны, окрашивается в желтый цвет. Аналогичные центры окраски наблюдаются также в органических кристаллах. Из оптического спектра поглощения можно определить вид захватывающего потенциала. Когда кристалл, содержащий центры окраски, облучается достаточно высокоэнергетическим излучением, электроны могут высвобождаться. Это приводит к уменьшению концентрации захваченных электронов и соответственно к исчезновению окраски. Такой процесс называют фотоотбеливанием.

Когда в ловушки равномерным образом захватываются неспаренные, одиночные электроны, их концентрация может быть

измерена методом электронного спинового резонанса. ЭСР-линия захваченного электрона одиночная, и соответствующее значение  $g-фактора близко к значению для свободного спина, равному 2,0023. В совершенной упорядоченной системе, такой, как галогениды щелочных металлов, взаимодействие электронов с окружающими ядрами приводит к появлению сверхтонкой структуры. Соответствующие явления успешно наблюдались как методом ЭСР, так и методом ДЭЯР [46].$

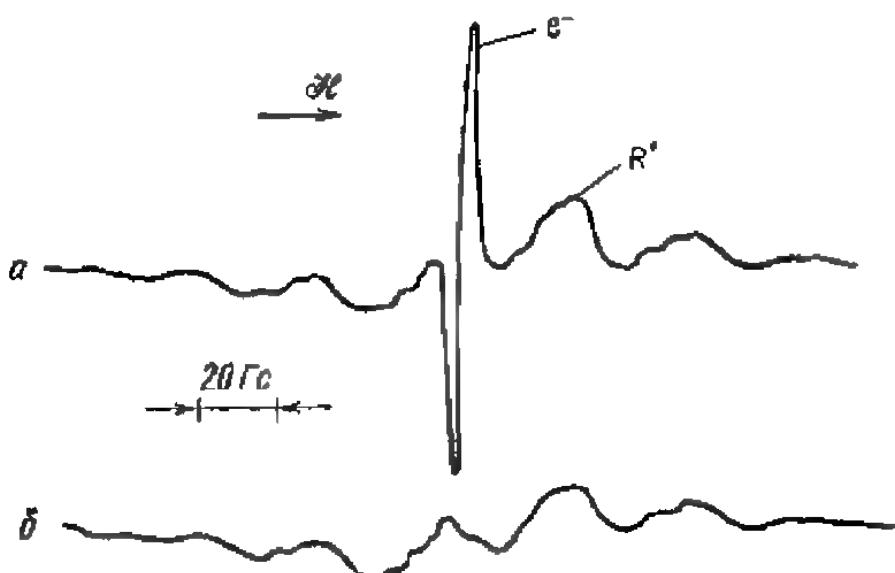


Рис. 3.26. Спектр ЭСР, обусловленный захваченными электронами в облученном полипропилене [39].

*a* — сразу после облучения; *b* — после фотоотбеливания. Температура облучения и замерений — 196 °С.

Показано, что захваченные электроны распределены в окрестности нескольких соседних вершин решетки. Захваченные электроны изучались при облучении органических монокристаллов, стекол и полимеров. Спектр ЭСР таких систем представляет отчетливый синглет, который насыщается при очень низкой микроволновой мощности. Этот синглет исчезает при действии на образец инфракрасного излучения (фотоотбеливание) и, таким образом, отличается от спектра свободных радикалов, которые не подвергались фотоотбеливанию.

В качестве примера на рис. 3.26 показан спектр ЭСР полистирина после облучения гамма-фотонами при — 196 °С (*a*) и после фотоотбеливания (*b*) [47]. Неразрешенная структура соответствует алкильным радикалам, образованным при действии облучения, а отчетливая линия примерно в середине спектра — захваченным электронам. Аналогичный спектр наблюдается при облучении гидрокарбонатного стекла, имеющего небольшой молекулярный вес [48].

Деполяризационный спектр (ДДС) можно интерпретировать ■ предположении дипольного релаксационного процесса, подчиняющегося закону Аррениуса:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{E_d}{kT}\right], \quad (3.88)$$

где  $E_d$  — энергия активации дипольной релаксации; тогда [62]

$$i(t) = N_d \frac{\mathcal{E}_p}{3kT_p} \left[ \tau_0 \exp\left(\frac{E_d}{kT_p}\right) \right]^{-1} \exp \left\{ \int_{T_1}^T \beta \tau_0 \exp\left[\frac{E_d}{kT'}\right] dT' \right\}. \quad (3.89)$$

Здесь  $\beta$  — скорость нагревания,  $\mathcal{E}_p$  — поляризующее поле,  $T_p$  — температура поляризации,  $N_d$  — плотность дипольного момента.

Максимум достигается при температуре

$$T_m = \left[ \frac{GE_{dt}(T_m)}{k} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.90)$$

Низкотемпературный «хвост» деполяризационного пика описывается следующим выражением:

$$i(T) = i_0 \exp\left[-\frac{E_d}{kT}\right]. \quad (3.91)$$

Таким образом, по увеличению деполяризационного тока можно определить энергию активации, соответствующую дипольной релаксации.

### 3.4. ХИМИЯ ПОЗИТРОНА И ПОЗИТРОНИЯ

В разд. 3.1 было отмечено, что высокозенергетические (0,54 МэВ) позитроны, полученные из  $^{22}\text{Na}$ -источника, замедляются ■ результате различных физических и химических процессов до их аннигиляции. Процесс аннигиляции сопровождается гамма-излучением. Измеряя параметры процесса аннигиляции (время жизни, сечение, угловую зависимость) позитронов, проходящих через органическое вещество, можно, по-видимому, получить информацию о химических реакциях позитрона и позитрония с органическими молекулами. Это открывает новую возможность для изучения химических реакций. Соответствующую область науки называют химией позитрона и позитрония. Излучаемые при аннигиляции гамма-кванты позволяют следить за предысторией отдельных реагентов в пределах временной шкалы в несколько пикосекунд, поэтому химия позитрония представляет уникальный метод изучения быстрых химических реакций.

Основные экспериментальные параметры, используемые в химии позитрона и позитрония, следующие: время жизни (кривая аннигиляции), отношение сечений процессов  $2\gamma$ - и  $3\gamma$ -аннигиляции, кривые угловой корреляции и энергетический спектр излучения при аннигиляции. В этом разделе обсуждаются основные экспериментальные возможности и некоторые примеры реакций позитрона и позитрония с органическими молекулами.

### Измерение времени жизни

Экспоненциальную кривую убывания концентрации позитронов, проходящих через образец, можно получить при помощи техники запаздывающих совпадений, детально развитой в ядерной физике. Источник  $^{22}\text{Na}$ , который наиболее часто используется в химии позитрона и позитрония, излучает гамма-кванты с энергией 1,276 МэВ почти одновременно (в пределах  $10^{-11}$  с) с позитронами с энергией 0,544 МэВ. Указанные кванты можно использовать как шулеевую точку для временных измерений. Гамма-квант, излучаемый при аннигиляции и появляющийся через 1—100 нс ( $10^{-9}$  с), можно зафиксировать при помощи схемы запаздывающих совпадений, в которой гамма-импульс с энергией 1,276 МэВ задерживается в течение требуемого времени и детектируется его совпадение с аннигиляционным гамма-импульсом. Очень полезна техника [64], использующая многоканальный анализатор, в котором каждый канал подсчитывает совпадение с по-разному запаздывающими импульсами, т. е. каждый канал соответствует времени распада и временемому интервалу в пределах  $(0,2-0,5) \cdot 10^{-9}$  с. Таким способом зависимость скорости счета в каналах от номера канала (т. е. времени) дает кривую убывания концентрации позитронов при условии, что полное число каналов достаточно высоко.

Этот метод используется для регистрации кривых  $2\gamma$ - и  $3\gamma$ -аннигиляции при помощи экспериментальных установок, показанных на рис. 3.2 и 3.3, в комбинации со схемой запаздывающих совпадений. Характерная кривая в случае  $2\gamma$ -аннигиляции  $^{22}\text{Na}$ -позитронов в полистироле [65] приведена на рис. 3.33. Видно, что на экспериментальной кривой можно выделить два экспоненциальных участка, линейных в полулогарифмическом масштабе. Процесс описывается следующим образом:

$$N_{2\gamma}(t) = N_0 \exp \left[ \frac{t}{\tau_1} + \frac{t}{\tau_2} \right], \quad (3.92)$$

где  $N_{2\gamma}(t)$  — число  $2\gamma$ -аннигиляций во времени  $t$  интервале  $dt$  в момент времени  $t$ ,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена жизни.

Аналогичный набор кривых [66] показан на рис. 3.34. В этом случае приведены кривые убывания концентрации позитронов ■

процессами (а) и (б). Кривая термостимулированного тока, полученного таким способом, согласуется с кривой свечения, получаемой методом РТЛ.

*Метод II. Спектры диэлектрической деполяризации.* Образец при высоких температурах, обычно выше температуры основного структурного перехода (температуры плавления кристалла или стеклования), подвергают действию электрического поля, что приводит к его поляризации. Затем образец охлаждают с определенной скоростью, после устраниния электрического поля снова нагревают и регистрируют термостимулированный ток. При таком способе поляризация диполей [процессы (в) и (г)] является основным процессом, хотя высвобождение заряженных частиц из ловушек также дает вклад в ток, поскольку на ловушки снова попадают носители заряда, инжектированные с электродов.

В результате исследования вторым методом, как правило, получают спектры термостимулированного тока, который соответствует структурным переходам, измеряемым механическими и диэлектрическими релаксационными методами, а не методом РТЛ. Вот почему мы называем второй метод методом диэлектрической деполяризационной спектроскопии (ДДС), а первый метод — методом измерения термостимулированного тока (ТСТ).

В качестве иллюстрации на рис. 3.32 сравниваются спектры ТСТ, ДДС и РТЛ для полиэтилена низкой плотности [60]. Для сравнения также показан спектр механической релаксации, записанный при частоте 8 Гц; указаны главные релаксационные переходы. Видно, что ДДС-ники довольно хорошо коррелируют со спектром механической релаксации, только  $\beta$ -пик лучше разрешен и представляет собой дублет. РТЛ-пик, полученный после облучения рентгеновскими лучами, примерно соответствует кривой РТЛ, но совершенно не связан с кривой ДДС.

Интерпретация кривых ТСТ и ДДС весьма затруднительна. В предположении, что ТСТ обусловлен в основном высвобождающимися из ловушек электронами, плотность тока можно приблизенно представить следующим выражением [61]:

$$j = eN_0v_0 \int_{E_1}^{E_2} \exp\left[-\frac{E_t}{kT}\right] \exp\left\{-sv_0 \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E_t}{kT} dT\right] \frac{dE_t}{dT}\right\}, \quad (3.86)$$

где  $N_0$  — концентрация ловушек;  $E$  — энергия активации высвобождения зарядов из ловушек;

$$v = v_0 \exp\left[-\frac{E_t}{kT}\right] \quad (3.87)$$

— частота высвобождения;  $E_1$ ,  $E_2$  — пределы уровней энергии ловушек; распределение уровней ловушек в области между  $E_1$  и  $E_2$  предполагается однородным.

Существенная разница между кривыми РЛП и ТСТ состоит в том, что при помощи РЛП детектируют только рекомбинацию,

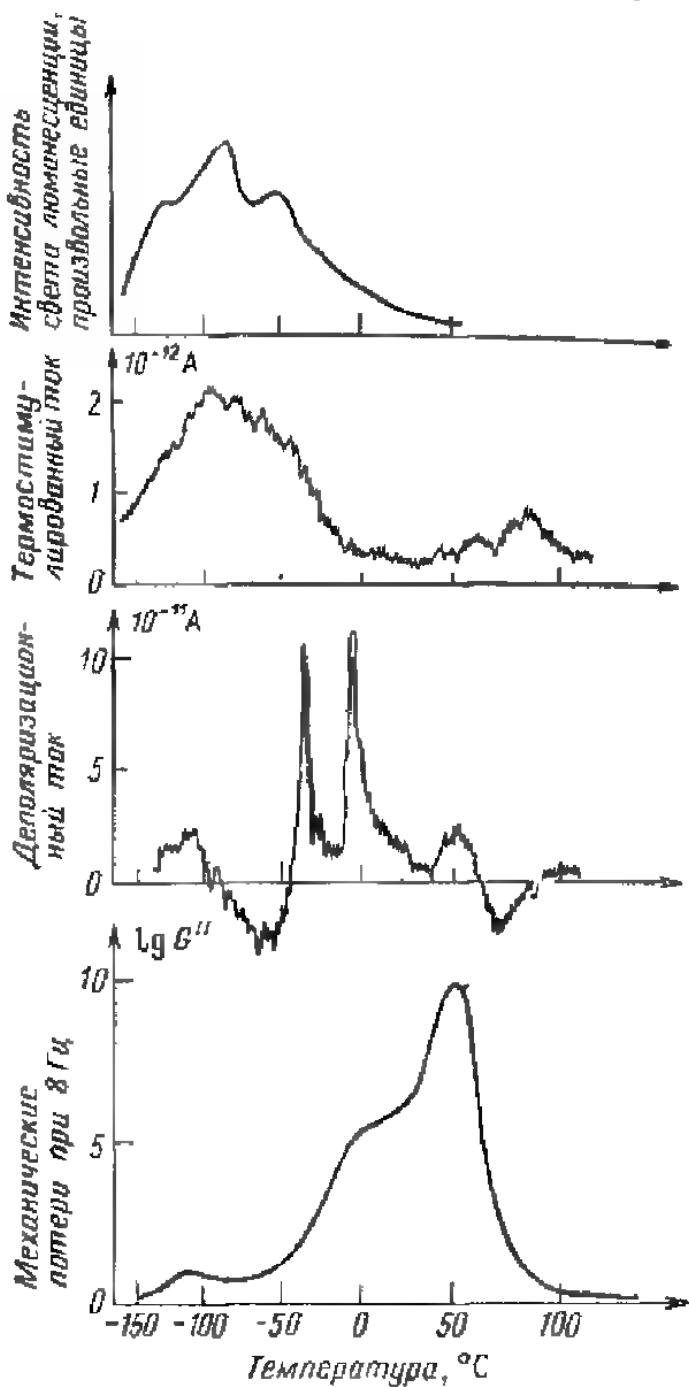


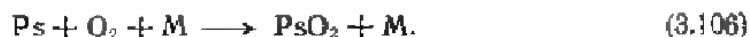
Рис. 3.32 Сравнение термоэлектрированного тока и тока деполяризации со спектром механической релаксации для полиэтилена низкой плотности

связанную с люминесценцией, а при помощи ТСТ — все случаи высвобождения носителей заряда из ловушек.

время парапозитропий имеет нулевой спин. Далее, заряд позитрона более делокализован, чем в атоме водорода: эффективный радиус позитрона составляет два классических радиуса Бора.

Распад позитрона сопровождается следующими основными реакциями:

1. Присоединение позитрона к кислороду в присутствии инертного атома или молекулы M [72]:



2. Диссоциативный захват позитрона атомами галогенов, например:



Энергия диссоциации связи  $\text{PsCl}$  составляет примерно 0,8—1,6 эВ [73]. Данная реакция изучается при помощи техники измерения угловой корреляции, установлено, что константа скорости равна  $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$  [74]. Эта константа скорости в 30 раз больше константы скорости аналогичной реакции с атомом водорода:



3. Окислительно-восстановительные реакции:



где  $\text{M}_{\text{ox}}$  — окислительная молекула,  $\text{M}_{\text{red}}$  — восстановленная молекула.

Такие реакции изучались в основном для ионов металлов [55] и металлоорганических соединений [76].

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борн М., Эйнштейновская теория относительности, ИЛ, М., 1964.
2. Dirac P. A. M., Proc Cambridge Phil. Soc., 26, 361 (1930); Дирак П. А. М., Принципы квантовой механики, Физматиз, М., 1960.
3. Klempner O., Proc Cambridge Phil. Soc. 26, 361 (1930); Beringer R., Montgomery C. O., Phys. Rev., 61, 222 (1942).
4. Гольдманский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», М., 1968.
5. Green J. H., Lee J., Positronium Chemistry, Academic Press, New York, 1964.
6. Ore A., Univ. Berg. Arch. Naturw. Rekke, II (1949). Ore A., Powell J. L., Phys. Rev., 75, 1696 (1949).
7. Mohorovičić S., Astron. Nachr., 253, 94 (1934).
8. Deutsch M., Phys. Rev., 82, 455 (1951).
9. Zavoisky E. K., J. Phys. USSR, 9, 245 (1945).
10. Гайдлер В., Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1956.
11. Ayscough P. B., Electron Spin Resonance in Chemistry, Methuen, London, 1967, Ch. 5.

- 12 Abragam A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford Univ. Press, London, 1961.
- 13 Hedvig P., Zentai G., *Microwave Study of Chemical Structures and Reactions*, Iliffe, London and Akadémiai Kiado, Budapest, 1969.
- 14 Singer L. S., Kikuchi C., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1738 (1955); Vodzis P. P., Koski W. S., *J. Chem. Phys.*, **38**, 2313 (1963).
- 15 Hanoulis Z., Gunthard H. H., *Helv. Chim. Acta*, **51**, 561 (1968).
- 16 Poole Ch. P., *Electron Spin Resonance*, Interscience, New York, 1967.
- 17 Feher G., *Bell System Techn. J.*, **36**, 449 (1957).
- 18 Schoffa G., *Elektronenspinresonanz in der Biologie*, Springer Verlag, Berlin 1964.
- 19 Köhnlein W., Müller A., *Z. Naturforsch.* **15b**, 138 (1960).
- 20 Hedvig P., in «Radiation Chemistry», Proc. 2nd Tihany Symposium (eds. J. Dobó, P. Hedvig), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968.
- 21 Klein M. P., Barton G. W., *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 754 (1963).
- 22 Mohos B., Thesis, Akadémiai Kiadó, 1971.
- 23 Feher G., *Phys. Rev.*, **103**, 500 (1956).
- 24 Hyde J. S., Maki A. H., *J. Chem. Phys.*, **40**, 3117 (1964); Hyde J. S., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1806 (1965); Kwiram A. L., Hyde J. S., *J. Chem. Phys.*, **42**, 791 (1965).
- 25 Hyde J. S., in «Magnetic Resonance in Biological Systems», Proc. of the Stockholm Conference, Pergamon Press, London, 1967.
- 26 Hyde J. S., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1806 (1965).
- 27 Pake G. E., Tuttle T. R., *J. Phys. Rev. Lett.*, **3**, 423 (1959).
- 28 Ranon U., Hyde J. S., *Phys. Rev.*, **141**, 259 (1966).
- 29 Sorokin P. P., Lasher G. J., Geltes J. L., *Phys. Rev.*, **118**, 939 (1960).
- 30 Hyde J. S., Shien I. C. W., Freed J. H., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4211 (1968).
- 31 Freed J. H., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2312 (1965).
- 32 Верц Дэйв., Болтон Дж., Теория и практические приложения метода ЭПР, «Мир», Ч., 1975.
- 33 Guttmann F., Lyons L. E., *Organic Semiconductors*, Wiley, New York, 1967.
- 34 Eley D. D., Parfitt G. D., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1529 (1955); Keller R. A., Rast H. E., *J. Chem. Phys.*, **36**, 2640 (1962).
- 35 Sachs M., *Solid State Theory*, McGraw-Hill, New York, 1963.
- 36 Pohl H. A., in «Electrical Conduction Properties of Polymers» (eds. A. Rembaum, R. F. Landel), Interscience, New York, 1967.
- 37 Ayscough P. B., Collins R. G., Dainton F. S., *Nature*, **1975**, 965 (1965).
- 38 Skelley D. W., Hayes R. G., Hamil W. A., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2795 (1965).
- 39 Ayscough P. B., Mach K., Ovrsby I. P., Roy A. K., *Chem. Commun.*, 1967, 1084.
- 40 Kepler R. G., in «Organic Semiconductors» (eds. J. J. Brophy, J. W. Burrey) McMillan, New York, 1962.
- 41 Hedvig P., in «Radiation Chemistry of Macromolecules» (ed. M. Dole) Academic Press, New York, 1972, Vol. I.
- 42 Meyer R. A., Bouquet F. L., Alger R. S., *J. Appl. Phys.*, **27**, 1012 (1956).
- 43 Fowler I. F., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A236**, 464 (1956).
- 44 Hedvig P., *J. Polym. Sci.*, **A2**, 4097 (1964); Hedvig P., *Europ. Polym. J. Suppl.*, 1969, 285.
- 45 Seitz F., *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 384 (1946); **26**, 7 (1954).
- 46 Holton W. C., Blunt H., *Phys. Rev.*, **125**, 89 (1962).
- 47 Keyser R. M., Lin J., Tsuji K., Williams E., *Polymer Preprints, Am. Chem. Soc.*, **9**, 277 (1968).
- 48 Tsuji K., Yoshida H., Hayashi K., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1279 (1966).
- 49 Keyser R. M., Tsuji T., Williams E., in «Radiation Chemistry of Macromolecules» (ed. M. Dole), Academic Press, New York, 1972, Vol. I, p. 145.
- 50 Voevodsky V. V., *Proc. 1st Tihany Symposium on Radiation Chemistry* (ed. J. Dobó), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1960.

51. Hedvig P., Europ. Polym. J. Suppl., 1969, 285.
52. Fehér G., in «Paramagnetic Resonance» (ed. W. Low), Academic Press, New York, 1963, Vol. 11.
53. Никольский В. Г., Бубен Н. Я., ДАН СССР, 134, 134 (1960).
54. Charlesby A., Partridge R. H., Proc. Roy. Soc. (London), A271, 170 (1963).
55. Partridge R. H., Thermoluminescence in Polymers in «Radiation Chemistry of Macromolecules» (ed. M. Dole), Academic Press, New York, 1972, Vol. I.
56. Никольский В. Г., Химия высоких энергий, 2, 271 (1968).
57. Boustead I., Charlesby A., Europ. Polym. J., 3, 459 (1967); Proc. Roy. Soc. (J) London, A315, 271 (1970).
58. McCrum N., Reed G., Williams G., Inelastic and Dielectric Effects in Polymers, Oxford, 1967.
59. Gross B., J. Chem. Phys., 17, 886 (1949); Gross B., Charge Storage in Solid Dielectrics, Elsevier, Amsterdam, 1964.
60. Hedvig P., in Nobel Symposia Series, No. 22, 1972.
61. Lindmayer J., J. Appl. Phys., 36, 196 (1965).
62. Bucci C., Fieschi R., Phys. Rev., 148, 816 (1966).
63. Solounov K., Hedvig P., in «Radiation Chemistry», Proc. 3rd Symposium (eds. J. Dobó, P. Hedvig), Akadémiai Kiado, Budapest, 1972.
64. Culligan G., Lipman N. H., Rev. Sci. Instr., 31, 1209 (1960).
65. Bell R. E., Graham R., Phys. Rev., 90, 644 (1953).
66. Гольданский В. И., Солоненко Т. А., Шантарович В. П., ДАН СССР, 151, 608 (1963).
67. Green J., Lee J., Positronium Chemistry, Academic Press, New York, 1964.
68. Ormerod J. H., Hogg B. G., J. Chem. Phys., 34, 624 (1961).
69. Berkov S., Zuchelli A. J., Phys. Rev., 102, 724 (1956).
70. Kerr D. P., Chuang S. Y., Hogg B. G., Molec. Phys., 10, 13 (1965).
71. Coulson C. A., Duncanson W. E., Proc. Cambridge Phil. Soc., 37, 406 (1941).
72. Мокрушин А. Д., Гольданский В. И., ЖЭТФ, 39, 478 (1967).
73. Simon L., Phys. Rev., 90, 165 (1953).
74. Гольданский В. И., Мокрушин А. Д., Химия высоких энергий, 2, 93 (1968).
75. Гольданский В. И., Капрочин О. А., Петров Г. Г., ЖЭТФ, 39, 1477 (1960).
76. Noyes R. M., in «Progress of Reaction Kinetics» (ed. G. Porter), Pergamon Press, London, 1961, Vol. I.
77. Hatcher G. R., Falconer T. W., Millott W. E., J. Chem. Phys., 32, 28 (1960).
78. Hatcher G. R., Millott W. E., Phys. Rev., 112, 1924 (1958).
79. Kerr D. P., Hogg B. G., J. Chem. Phys., 36, 3109 (1962).

### СПИСОК СПЕЦИАЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дирак П. А. М., Принципы квартовой механики, Физматгиз, М., 1960.
2. Альтшуллер С. А., Козырев В. М., Парамагнитный резонанс, Физматгиз, М., 1961.
3. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г., Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд-во сибирск. отд. АН СССР, Новосибирск, 1962.
4. Pake G. E., Paramagnetic Resonance, Benjamin, New York, 1962.
5. Caspers W. J., Theory of Spin Relaxation, Interscience, New York, 1964.
6. Green J., Lee J., Positronium Chemistry, Academic Press, New York, 1964.
7. Assenheim H. M., Introduction of Electron Spin Resonance, Hilger, Watts, London, 1966.
8. Poole Ch. P., Jr., Electron Spin Resonance, Interscience, New York, 1967.
9. Stewart A. T., Roessling L. (eds.), Proceedings of the Conference on Positron Annihilation, Wayne State University, Detroit, Academic Press, New York, 1967.

10. Грибанский В. И., Физическая химия позитрона и позитрония, «Наука», М., 1968.
11. Hedvig P., Zentai G., Microwave Study of Chemical Structures and Reactions, Jijse, London and Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.
12. Scheffler K., Stegmann H. B., Elektronenspiersonanz, Springer Verlag, Berlin, 1970.
13. Keyser R. M., Tsuji K., Williams F., ESR and Optical Studies of Trapped Electrons in Glasses and Polymers in «the Radiation Chemistry of Macromolecules» (ed. M. Dole), Academic Press, New York, 1972, Vol. I, Ch. 9.
14. Wertz J. E., Bolton J. R., Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications, McGraw-Hill, New York, 1972.
15. Gross B., Charge Storage in Solid Dielectrics, Elsevier Publ., Amsterdam, 1964.
16. de Geer W. F. (ed.), Advances in Static Electricity, Auxilia, Brussels, 1971.
17. Hedvig P., Dielectric Depolarization Spectroscopy in «Magnetic Resonance Chemistry and Biology» (ed. J. Herak), Marcel Dekker, New York, 1974.
18. van Turnhout J., Polym. J., 2, 173 (1971).

соответственно. Водородоподобные орбитали играют основную роль при расчетах многоэлектронных атомных структур и, кроме того, как это будет показано в гл. 6, при приближенном описании электронной структуры молекул. Согласно общепринятой точке зрения, в первом приближении сложная система рассматривается в предположении, что электроны являются независимыми. Точная волновая функция системы очень часто аппроксимируется линейной комбинацией водородоподобных орбиталей, взятых в качестве набора базисных функций.

### Атомные единицы

Обычно в квантовой теории атомов и молекул используют безразмерные единицы длины, массы и времени, определяемые следующим образом (определение основывается на классической атомной модели Бора).

**Масса.** Атомная единица массы (а. е. м.) по определению равна массе покоя электрона  $9,1091 \cdot 10^{-28}$  г.

**Длина.** Атомная единица длины равна радиусу первой боровской орбиты  $r_0 = \hbar^2/m e^2 = 0,52917 \cdot 10^{-8}$  см.

**Время.** Атомная единица времени определяется как время, за которое электрон проходит атомную единицу длины, двигаясь по первой боровской орбите, и равна  $r_0 h/e^2 \approx 2,42 \cdot 10^{-17}$  с.

**Энергия.** Атомная единица энергии определяется как  $e^2/r_0 = 27,210$  эВ.

**Заряд.** Атомная единица заряда равна заряду электрона  $4,80298 \cdot 10^{-10}$  эл.-ст. ед.

**Момент импульса.** Атомная единица момента импульса равна  $\hbar = 1,05450 \cdot 10^{-27}$  эрг·с.

Квантовомеханические уравнения при использовании атомных единиц значительно упрощаются, поскольку вместо  $e$ ,  $m$  и  $\hbar$  записывают соответствующую атомную единицу. Так, уравнение Шредингера для атома водорода в атомных единицах имеет вид

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi = E \psi.$$

Собственные значения  $E$  отвечают значениям энергии электрона, выраженным в атомных единицах.

## 4.2. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ АТОМ

Формальное применение квантовой теории для описания многоэлектронных атомов не представляет трудностей. Можно построить гамильтониан для любого многоэлектронного атома и записать соответствующее уравнение Шредингера. Однако при

решении этого уравнения возникают трудности. Эта проблема чисто математическая; она известна и в классической механике как *проблема многих тел*. Если  $\hat{H}$  — полный гамильтониан для  $N$ -электронного атома, то соответствующее уравнение Шредингера записывается следующим образом:

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_N). \quad (4.22)$$

Сложность заключается в том, что не существует такой системы координат, в которой можно было бы разделить переменные, т. е. выполнялось бы равенство

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2)\psi(r_3)\dots\psi(r_N).$$

Невозможность такого разделения связана главным образом с существованием электростатического взаимодействия между электронами, которым нельзя пренебречь. Упрощенный гамильтониан  $N$ -электронного атома в атомных единицах имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{r_i^2} (\hat{D}_i - \hat{L}_i^2) - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.23)$$

где  $\hat{D}_i$  — оператор, определенный уравнением (4.7),  $\hat{L}_i^2$  — оператор квадрата орбитального момента импульса,  $Z$  — заряд ядра,  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м электронами.

В уравнении (4.23) не учитывается движение ядра; эффекты, возникающие при этом движении, называют *массовой поляризацией* [3].

Кулоновское отталкивание электронов учитывается последним членом в уравнении (4.23). Полный гамильтониан  $N$ -электронного атома имеет более сложный вид, так как необходимо учитывать и другие виды взаимодействия, среди которых основными являются следующие:

- 1) взаимодействие спинового и орбитального моментов электронов (спин-орбитальное взаимодействие);
- 2) взаимодействие спиновых моментов электронов;
- 3) взаимодействие спиновых моментов электронов и ядра (спин-спиновое взаимодействие электронов и ядра, называемое еще сверхтонким магнитным взаимодействием);
- 4) взаимодействие ядерного спинового момента с орбитальным моментом электронов;
- 5) взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра с электронами.

За исключением межэлектронных взаимодействий, включенных в гамильтониан (4.23), самыми сильными являются спин-орбитальное и электронное спин-спиновое взаимодействия. Соответствующие эффекты легко наблюдаются в оптической спектроскопии. Спин-спиновое взаимодействие между электронами и

ядром гораздо слабее и проявляется ■ основном при электронном спиновом резонансе. Фактически и другие, очень полезные методы двойного резонанса основываются на использовании эффектов этого взаимодействия (см. гл. 3 и 7). Существование взаимодействия между спином ядра ■ орбитальным моментом электронов является основой применения метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для определения строения органических молекул. В гл. 5 и 6 показано, что наличие этого взаимодействия позволяет измерять внутренние магнитные поля в сложных органических молекулах, а это в свою очередь дает возможность точного определения химической структуры.

Квадрупольное взаимодействие проявляется в спектрах в виде сверхтонкого расщепления линий. Его также можно обнаружить при помощи метода ядерного квадрупольного резонанса в области радиочастот (см. гл. 5).

Спин-орбитальное взаимодействие обсуждается несколько ниже в этой главе, а электрон-ядерные взаимодействия рассмотрены ■ гл. 6 и 7.

Так как решение многоэлектронного уравнения Шредингера путем разделения переменных невозможно, были развиты различные приближенные методы. Хотя это чисто математические приемы, они будут кратко обсуждены здесь, поскольку имеют большое значение при рассмотрении молекулярной структуры (см. гл. 6).

### Приближение невзаимодействующих частиц

Основная трудность при решении многоэлектронного уравнения Шредингера связана с учетом межэлектронного отталкивания, поэтому проще всего пренебречь соответствующим членом и рассматривать электроны в атоме как невзаимодействующие частицы. Конечно, это очень грубое приближение, однако оно позволяет достаточно хорошо описать рассматриваемую систему. В несколько усовершенствованном виде этот метод используют для решения некоторых химических проблем, включающих исследования сопряженных π-электронных систем (см. гл. 6). Уравнение Шредингера для  $N$ -электронного атома в приближении невзаимодействующих частиц распадается на  $N$  независимых уравнений вида

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \psi_i(r_i) = E_i \psi_i(r_i). \quad (4.24)$$

Полная энергия этой системы равна

$$E = \sum_{i=1}^N E_i. \quad (4.25)$$

Полная собственная волновая функция, если не учитывать спины электронов, представляется в виде произведения водородоподобных орбиталей:

$$\Psi_{\text{total}} = \prod_{i=1}^N \psi(r_i, \theta_i, \phi_i) = \prod_{i=1}^N R(r_i) \Theta_{l_i}^{m_i}(\theta_i) \Phi_{l_i}^{m_i}(\phi_i). \quad (4.26)$$

Собственные значения энергии, вычисленные при помощи этого простого метода, конечно, далеки от истинных значений. Полезным способом поправки собственных значений энергии является учет эффекта экранирования ядра электронами. При этом вводится так называемый эффективный заряд ядра

$$Z_{\text{eff}} = Z - Z_s, \quad (4.27)$$

где  $Z_s$  — постоянная экранирования.

Еще один возможный способ «улучшения» приближения нене-взаимодействующих частиц известен как метод масштабного преобразования водородоподобных орбиталей. Масштабное преобразование означает умножение аргументов собственных функций на произвольную постоянную  $\eta$ , т. е. «растяжение» собственных векторов в гильбертовом пространстве (см. гл. 1).

Согласно выводу Фока [4], всегда можно так выбрать масштаб аргумента волновой функции, чтобы выполнялась теорема вириала

$$\langle \hat{E}_k \rangle_{av} = -\frac{1}{2} \langle \hat{V} \rangle_{av}, \quad (4.28)$$

где  $\hat{E}_k$  — оператор кинетической энергии,  $\hat{V}$  — оператор кулоновского потенциала, который учитывает межэлектронное отталкивание.

Процедура улучшения собственных значений энергии состоит в следующем:

1. Водородоподобные функции, полученные при пренебрежении межэлектронным отталкиванием, берутся в качестве основы. Теорема вириала, очевидно, не выполняется, если для усреднения используют эти волновые функции.

2. Аргументы водородоподобных орбиталей «растягиваются» с параметром растяжения  $\eta$ . Для выполнения теоремы вириала оказывается необходимым выполнение следующего равенства [4]:

$$\eta = -\frac{1}{2} \frac{\langle \hat{V} \rangle_{av}^{\Gamma}}{\langle \hat{E}_k \rangle_{av}^{\Gamma}}. \quad (4.29)$$

где  $\langle \hat{V} \rangle_{av}^{\Gamma}$  и  $\langle \hat{E}_k \rangle_{av}^{\Gamma}$  — средние значения потенциальной и кинетической энергий соответственно, причем усреднение проводится по «нерастянутым» волновым функциям. Таким образом, и для потенциала, включающего межэлектронное отталкивание, параметр растяжения  $\eta$  определяется через водородоподобные орбитали.

могут находиться на более близких расстояниях, чем это возможно в действительности. Таким образом, ошибки, обусловленные взаимодействием спинов, более не компенсируются.

Полученные методом ССП Хартри — Фока полные энергии лишь несколько выше действительных, в то время как потенциальные энергии всегда сильно завышены. Это обусловлено тем, что при построении волновой функции не пакладывалось никаких ограничений, «запрещающих» электронам с антипараллельными спинами занимать одно и то же положение.

Метод ССП Хартри — Фока очень широко используется в квантовой химии. Он имеет то преимущество, что концепция орбитального строения атома сохраняется, хотя бы в качестве первого приближения. Основная идея метода состоит в том, что электроны в многоэлектронном атоме являются квазизависимыми и взаимодействия между ними рассматриваются как возмущения. Позже мы увидим, что эта картина лишь качественно верна; состояние многоэлектронного атома не может быть точно описано единственной орбиталью.

Подробное описание улучшенных вариантов метода ССП Хартри — Фока можно найти в работах [13].

### Слейтеровские орбитали

Слейтеровские орбитали — это неантисимметризованные волновые функции, соответствующие рассмотрению движения отдельного выделенного электрона в центральном поле ядра, экранированного остальными электронами. Как было указано выше в этом разделе, именно таким образом межэлектронное взаимодействие учитывается в приближении ССП Хартри — Фока. Эффективный потенциал центрального поля берется в виде [15]

$$V(r) = -\frac{Z_{nl}}{r} + \frac{n^*(n^*-1)}{2r^2}, \quad (4.50)$$

где  $Z_{nl}$  — эффективный заряд ядра, который зависит от квантовых чисел  $n$  и  $l$ ,  $n^*$  — эффективное главное квантовое число. Эффективный заряд ядра определяется как

$$Z_{nl} = Z - S_{nl}, \quad (4.51)$$

где  $S_{nl}$  — постоянная экранирования.

В общей форме орбитали Слейтера имеют вид

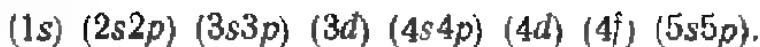
$$\Phi_{n^*l} = r^{n^*-1} \exp\left(\frac{Z_r}{n^*}\right) Y_l^{m_l}(\theta, \phi), \quad (4.52)$$

где  $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$  — угловая часть волновой функции, которая не изменяется.

Эффективное квантовое число  $n^*$  и постоянную экранирования  $S_{nl}$ , введенные здесь, можно определить при помощи эмпирических правил. Для эффективных квантовых чисел ( $n^*$ ) различных оболочек используют приведенные ниже значения:

<i>K</i>	1
<i>L</i>	2
<i>M</i>	3
<i>N</i>	3,7
<i>O</i>	4
<i>P</i>	4,2

Для получения постоянных экранирования орбитали подразделяют на группы оболочек, имеющие различные постоянные экранирования



При определении постоянной экранирования для данной конфигурации используют следующие эмпирические правила:

- 1) вклад внешних оболочек равен нулю;
- 2) вклад каждого электрона данной оболочки принимается равным 0,35; только для (1s)-оболочки этот вклад берется равным 0,30;
- 3) для последующих внутренних *s*- и *p*-оболочек следует вычитать: 0,85/электрон для ближайшей внутренней оболочки и 1,00/электрон — для следующих внутренних оболочек.

Орбитали Слейтера представляют хорошее приближение для состояний с главным квантовым числом, не превосходящим 4, ■ используются для более точных расчетов ■ качестве базисных функций.

### Хартри-Фоковские орбитали для катионов и анионов

Как было раньше отмечено, хартри-Фоковские волновые функции строятся так, что на каждой орбите находятся два электрона (конфигурация закрытой оболочки, синглетные состояния). Если число орбиталей *N*, а число электронов  $2N$ , то хартри-Фоковские функции записываются как

$$\Psi(2N) = |\Phi_1\bar{\Phi}_1\Phi_2\bar{\Phi}_2 \dots \Phi_N\bar{\Phi}_N|. \quad (4.53)$$

Если из *k*-й орбитали удален один электрон, то

$$\Psi^k(2N-1) = |\Phi_1\bar{\Phi}_1 \dots \Phi_{k-1}\bar{\Phi}_{k-1}\Phi_k\Phi_{k+1}\bar{\Phi}_{k+1} \dots \Phi_N\bar{\Phi}_N|. \quad (4.54)$$

Это волновая функция катиона. С другой стороны, если один электрон добавлен к системе на  $m$ -ю орбиталь, то

$$\Psi^m(2N+1) = |\Phi_1\bar{\phi}_1 \dots \Phi_N\bar{\phi}_N\Phi_m\rangle. \quad (4.55)$$

Это волновая функция аниона.

Вычисляя среднее значение гамильтониана на основе этих волновых функций, можно получить выражения для собственных значений энергии:

$$E^+ - E^k(2N-1) = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i^0 + \epsilon_i) - \epsilon_k, \quad (4.56)$$

$$E^- = E^m(2N+1) = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i^0 + \epsilon_i) + \epsilon_m, \quad (4.57)$$

где  $\epsilon_k = \langle \Phi_k | \hat{H}^0 | \Phi_k \rangle$  и  $\epsilon_m = \langle \Phi_m | \hat{H}^0 | \Phi_m \rangle$ ,  $\hat{H}^0$  — гамильтониан системы невзаимодействующих частиц. Для этих величин

$$\epsilon_k = E^+ - E,$$

$$\epsilon_m = E^- - E,$$

где  $E$  — полная энергия нейтрального атома. Как было показано Кулманом [15], величину  $\epsilon_k$  можно рассматривать как приближенное значение потенциала ионизации, а  $\epsilon_m$  — как приближенное значение сродства к электрону, хотя эти величины и не являются собственными значениями гамильтониана  $\hat{H}^0$ .

### Построение атомных волновых функций на основе водородоподобных орбиталей

В качестве первого приближения для антисимметризованных волновых функций атома обычно используют водородоподобные орбитали ( $nl$ )-типа, описанные в разд. 4.1. Для упрощения записи символами  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$ , ... обозначают собственные функции (орбитали), соответствующие значениям  $l = 0, 1, 2, \dots$ . Число пространственных орбиталей  $nl$ -типа равно  $2l+1$ . На каждой пространственной орбитали могут находиться по два электрона, поэтому возможное полное число электролов, находящихся в состоянии  $nl$ , равно  $2(2l+1)$ . В этом случае говорят, что оболочка закрытая, а в противоположном случае — открытая.

В качестве примера построения детерминантных волновых функций рассмотрим  $(2p)^2$ -состояние, которое соответствует открытой оболочке в конфигурации атома углерода. Собственными значениями оператора  $L_z$  являются числа  $0, +1, -1$ , а соответствующими собственными функциями  $-2p_0, 2p_1, 2p_{-1}$ . Учитывая

возможные спиновые состояния, можно получить следующие волновые функции:

$$\begin{aligned}
 & |2p_0\overline{2p_0}|, \quad |2p_0\overline{2p_{-1}}|, \quad |2p_0\overline{2p_1}|, \\
 & |2p_1\overline{2p_{-1}}|, \quad |\overline{2p_0}2p_{-1}|, \quad |2p_0\overline{2p_{-1}}|, \\
 & |\overline{2p_1}2p_{-1}|, \quad |2p_1\overline{2p_{-1}}|, \quad |2p_1\overline{2p_{-1}}|, \\
 & |2p_0\overline{2p_1}|, \quad |2p_{-1}\overline{2p_{-1}}|, \quad |\overline{2p_0}2p_1|, \\
 & |\overline{2p_1}2p_1|, \quad |\overline{2p_1}2p_{-1}|, \quad |\overline{2p_0}2p_{-1}|.
 \end{aligned} \tag{4.58}$$

В общем случае число детерминантных собственных функций, соответствующих состоянию  $(nl)^2$ , определяется выражением

$$N = \frac{[2(2l+1)!]}{2! [2(2l+1)-2]!}, \tag{4.59}$$

где  $l$  — квантовое число орбитального момента. Видно, что  $(pr)^2$ -конфигурация ( $l=1$ ) может включать максимум 15 состояний.

В отсутствие межэлектронных взаимодействий все эти состояния обладали бы одной и той же энергией, т. е. энергетический  $(pr)^2$ -уровень был бы 15-кратно вырожденным. Как будет показано в следующем разделе, это вырождение частично снимается электрон-электронным отталкиванием и спин-орбитальным взаимодействием. Вырождение можно снять полностью, поместив атом в сильное магнитное поле (эффект Зеемана). В этом случае энергетический  $(pr)^2$ -уровень расщепляется на 15 подуровней.

Построение волновой функции на основе одной водородоподобной конфигурации представляет грубое приближение. В общем случае состояния, описываемые детерминантными волновыми функциями, смешиваются и полная  $N$ -электронная волновая функция выражается через их комбинацию:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \sum_k D_k \lambda_k, \tag{4.60}$$

где  $D_k$  — детерминантные волновые функции, построенные из спин-орбиталей,  $\lambda_k$  — их весовые множители. Это смешение состояний называют *конфигурационным взаимодействием*. Оказывается, что при использовании волновых функций вида (4.60) получаются гораздо более точные значения энергий, чем при использовании простых детерминантных функций [16]. Физический смысл этого заключается в том, что электрон в атоме никогда не находится на одной орбитали. Таким образом, представление о том, что в многоэлектронном атоме электроны

3. Для подоболочек типа  $nl$ , заполненных менее чем наполовину, т. е. менее чем с  $2l+1$  электронами, нижним энергетическим уровнем является уровень с наименьшим полным квантовым числом  $J$ . Для подоболочек, заполненных более чем наполовину, нижним является энергетический уровень с наибольшим  $J$ .

Используя эти правила, можно установить правильный порядок расположения мультиплетов. Когда подоболочки заполнены менее чем наполовину, этот порядок называют нормальным, а в случае оболочек, заполненных более чем наполовину, — обращенным. Указанные правила позволяют определить также основное состояние конфигурации без детальных вычислений.

### Эффект Зеемана

Остающееся вырождение мультиплетных уровней может быть снято взаимодействием с внешним магнитным полем. Этот эффект экспериментально наблюдают как следствие дальнейшего расщепления спектральных линий мультиплетов. Очевидно, что эффект Зеемана обусловлен взаимодействием внешнего магнитного поля с полным магнитным моментом атома. В результате постоянной движения является уже не оператор полного момента  $\hat{J}^2$ , а его проекция  $J_z$  на направление магнитного поля. Так как  $J_z$  имеет  $2J+1$  собственных значений, мультиплетный уровень с квантовым числом полного момента  $J$  должен расщепляться еще на  $2J+1$  подуровней, называемых магнитными, или зеемановскими, уровнями. Расстояние между этими уровнями вычисляется при рассмотрении энергии взаимодействия внешнего магнитного поля  $\mathcal{H}_c$  с полным магнитным моментом  $\mu$ . Полный магнитный момент атома равен векторной сумме спиновой и орбитальной компонент

$$\mu = \mu_s + \mu_L \quad (4.82)$$

где  $\mu_s = -\frac{e}{mc} S$  и  $\mu_L = -\frac{e}{mc} L$ .

Направление этих магнитных моментов противоположно соответствующим спиновым и орбитальным моментам.

Энергию взаимодействия нетрудно рассчитать при использовании векторной модели, приведенной на рис. 4.10. Вектор суммы магнитных моментов  $\mu_s + \mu_L$  прецессирует вокруг направления внешнего магнитного поля. Гамильтониан этого взаимодействия имеет вид

$$\hat{H}_z = \frac{e}{2mc} \mathcal{H}_0 g \hat{J}_z, \quad (4.83)$$

где  $\mathcal{H}_0$  — напряженность внешнего магнитного поля,  $g$  — фактор Ланда, который зависит от квантового числа,  $\hat{J}_z$  — оператор про-

екции полного момента импульса на направление магнитного поля.

Зеемановские собственные значения энергии равны

$$E_z = g_J \mu_0 \mathcal{H}_0 M_J, \quad (4.84)$$

где  $\mu_0 = e\hbar/2mc$  — магнетон Бора. Оператор  $J_z$  имеет  $2J + 1$  отличающихся на единицу собственных значений  $M_J$  (от  $-J$  до

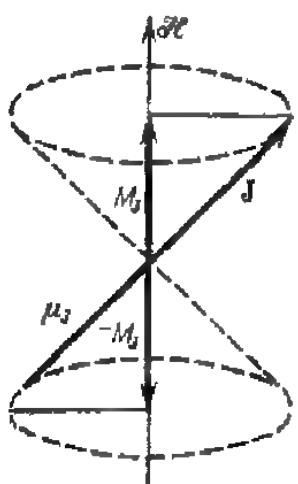


Рис. 4.10. Векторная модель, представляющая эффект Зеемана.

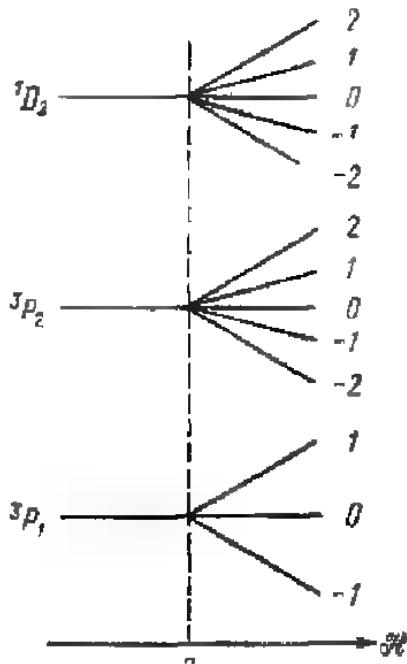


Рис. 4.11. Зеемановское расщепление мультиплетного уровня электронной  $(pr)^2$ -конфигурации

$+J$ ). После элементарных расчетов можно получить следующее выражение для фактора Ланде:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (4.85)$$

Для одиночного атома в  $^2S_{1/2}$ -состоянии имеем  $L = 0$ ,  $J = S = 1/2$ , так что  $g = 2$ ; в этом случае говорят о чисто спиральном значении фактора Ланде (см. гл. 3).

В случае мультиплетов, отвечающих  $(pr)^2$ -состоянию, которое обсуждалось выше, уровень  $^1D_2$  имеет степень вырождения  $2J + 1 = 5$ , так что внешнее магнитное поле расщепляет этот уровень еще на пять подуровней (рис. 4.11). Аналогично мультиплетный уровень  $^3P_2$  расщепляется на пять подуровней, в то время как уровень  $^3P_1$  — на три. Уровень  $^3P_0$  во внешнем магнитном поле не изменяется, так как  $J = 0$ .

(H, Li, Na). В этом случае  $L = 0$ ,  $S = 1/2$  и  $J = 1/2$ . Спектроскопический терм  $^2S_{1/2}$  представляет два возможных состояния, соответствующих одной пространственной  $S$ -орбитали ( $L = 0$ ). Термы этого типа называют дублетами. В отсутствие спин-орбитального взаимодействия эти два состояния имели бы одинаковую энергию, т. е. были бы вырожденными. При наличии

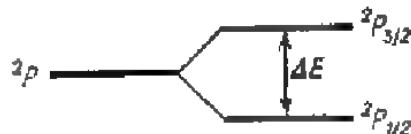


Рис. 4.8. Расщепление атомных уровней энергии  $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$  в результате спин-орбитального взаимодействия

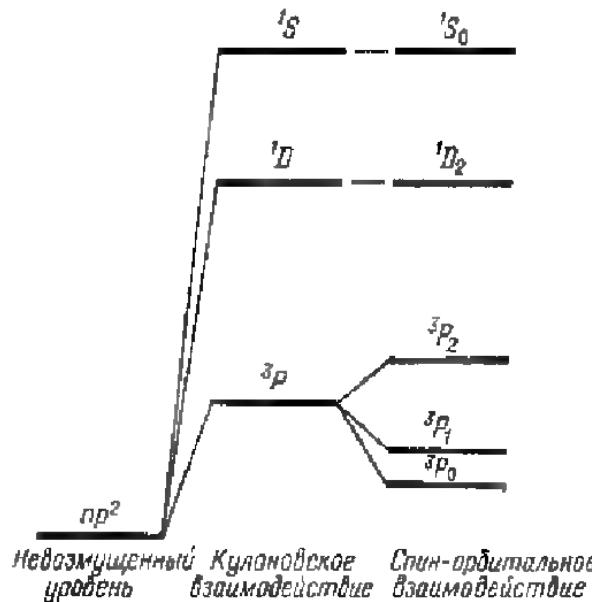


Рис. 4.9. Расщепление  $(np)^2$ -состояний в результате кулоновского и спин-орбитального взаимодействий.

спин-орбитального взаимодействия вырождение по спину снимается. В общем случае расстояние между уровнями равно

$$\Delta E = A_{so} (J + 1), \quad (4.81)$$

где  $A_{so}$  — постоянная спин-орбитального взаимодействия. Выражение (4.81) называют правилом интервалов Ланде.

Удвоение уровней энергии при спин-орбитальном взаимодействии показано на рис. 4.8. Для элементов IIIA группы квантовое число  $L$  равно 1 и возможны состояния  $^2P_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$ , которые всегда расщепляются в дублет. В общем случае для  $M = 1$  детерминантная функция

$$|\Phi_1\bar{\Phi}_1 \dots \Phi_{2N}\bar{\Phi}_{2N} S_{2N+1}|$$

является собственной функцией оператора  $\hat{S}^2$ . Такие состояния — дублеты.

Для  $M \neq 1$  необходимо более тщательное исследование. В этом случае две спин-орбитали могут иметь одинаковые значения квантовых чисел  $n$  и  $l$ . Тогда два электрона называют эквивалентными. Расщепление такого уровня определяется возможными комбинациями квантовых чисел  $l_1$ ,  $l_2$  и  $s_1$ ,  $s_2$ . Возможные термы находят с учетом принципа Паули.

На рис. 4.9 показано, например, расщепление уровней  $(np)^2$ -конфигурации. Ниже представлены возможные комбинации для двух эквивалентных электронов:

$$L = \begin{cases} l_1 + l_2 = 2 & (D\text{-состояние}), \\ l_1 + l_2 - 1 = 1 & (P\text{-состояние}), \\ l_1 - l_2 = 0 & (S\text{-состояние}); \end{cases}$$

$$S = \begin{cases} s_1 + s_2 = 1 \dots 2S + 1 = 3, \\ s_1 - s_2 = 0 \dots 2S + 1 = 1. \end{cases}$$

Эти комбинации соответствуют состояниям  $^3S$ ,  $^3P$ ,  $^3D$ ,  $^1S$ ,  $^1P$ ,  $^1P$ ; из них только для состояний  $^1S$ ,  $^1D$ ,  $^3P$  выполняется принцип Паули. Расщепление уровней энергии показано на рис. 4.9. Расщепление  $(np)^2$ -уровня на термы  $^1S$ ,  $^1D$ ,  $^3P$  обусловлено межэлектроным отталкиванием. Состояния с различным квантовым числом  $j$  расщепляются далее — в результате спин орбитального взаимодействия, которое приводит к расщеплению  $^3P$ -уровня на подуровни  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ ; это так называемые *мультиплетные уровни*. Величина расщепления определяется правилом интервалов Ланде (4.81). Следует отметить, что 15-кратное вырождение, установленное в конце предыдущего раздела, не полностью снимается спин-орбитальным взаимодействием. Оставшееся вырождение связано с проекциями вектора  $J$ , которые определяются величиной полного магнитного квантового числа  $M_J$ , принимающего  $2J + 1$  значений. Каждый мультиплетный уровень остается  $(2J + 1)$ -кратно вырожденным. Это вырождение можно спаять, поместив атом в сильное магнитное поле. В этом случае полный момент импульса  $J$  прецессирует вокруг направления внешнего магнитного поля и перестает быть постоянной движения, но его проекция на направление внешнего магнитного поля остается постоянной движения. Таким образом, в магнитном поле мультиплеты должны расщепляться на  $2J + 1$  магнитных подуровней. Это действительно наблюдается при эффекте Зеемана.

Применяя указанную процедуру, можно строить энергетические уровни и в тех случаях, когда имеется более двух эквивалентных электронов, а также когда электроны не эквивалентны.

Что касается относительных энергий уровней, то имеют место следующие общие правила (только для LS связь):

1. Самым низким энергетическим уровнем является уровень с наибольшей кратностью (первое правило Гунда).

2. Среди состояний с одинаковой степенью вырождения состояние, отвечающее наибольшему полному моменту импульса, имеет наименьшую энергию (второе правило Гунда).

имеют смысла при (jj)-связи. Правило отбора  $\Delta M_J = 0, \pm 1$  определяет переходы между зеемановскими уровнями. Можно показать, что переходы с  $\Delta M_J = 0$  дают  $\pi$ -поляризованное (линейная поляризация) излучение, а переходы с  $\Delta M_J = \pm 1$  —  $\sigma$ -поляризованное излучение (круговая поляризация). Эти процессы

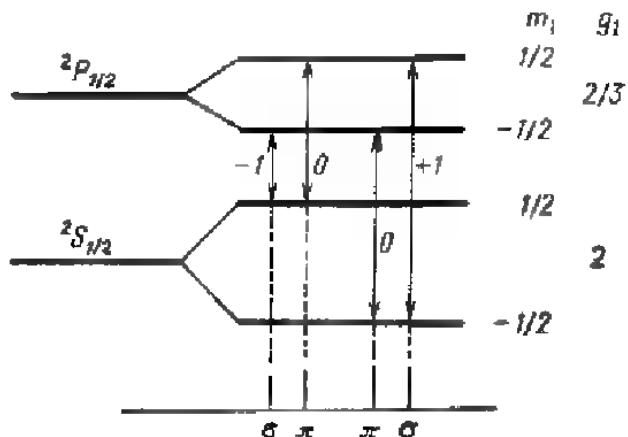


Рис. 4.16. Зеемановские переходы.

демонстрирует рис. 4.16, где показано зеемановское расщепление уровней  $^2S_{1/2}$  и  $^2P_{3/2}$  ■ соответствующие разрешенные переходы.

Частота переходов  $I \rightarrow k$  между зеемановскими уровнями определяется выражением

$$\nu_{ik} = \frac{E_k - E_I}{\hbar} = \frac{\mu_0 \mathcal{H}_0}{\hbar} [g_i M_{Ji} - g_k M_{Jk}], \quad (4.92)$$

где  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $g_i$ ,  $g_k$  — факторы Ланде для уровней  $I$  и  $k$  соответственно.

Из приведенного упрощенного анализа ясно, что для определения точных значений вероятностей переходов (сил осцилляторов) необходимо знать вид точных волновых функций. Как было показано в разд. 4.1, в случае многоэлектронных атомов уравнение Шредингера может быть решено только приближенно; соответствующие точные волновые функции в общем случае неизвестны. Однако в основном для вывода правил отбора достаточно знать лишь свойства симметрии волновых функций. Для этого обычно используют методы теории групп. Задача усложняется, если требуется знать не только возможность перехода, но и интенсивность соответствующей линии. Эта проблема может решаться только приближенно. Относительную интенсивность линий спектра достаточно легко измерить, поэтому в таких экспериментах можно проверять теоретические предположения.

Значение свойств симметрии волновых функций хорошо иллюстрируется правилом Лапорта, которое имеет место для электрических дипольных переходов. Согласно этому правилу, разрешены только такие переходы, при которых изменяется четность волновых функций. Как было отмечено в гл. 1, четность волновых функций обозначается индексами *g* (*gerade*: четный) — четная функция и *u* (*ungerade*: нечетный) — нечетная функция. Тогда для электрических дипольных переходов

$$\begin{aligned} g \leftrightarrow u & \quad (\text{разрешенные}), \\ g \leftarrow \rightarrow g \\ u \leftarrow \rightarrow u & \quad \} \quad (\text{запрещенные}). \end{aligned} \quad (4.93)$$

Четность состояния определяется значением азимутального квантового числа:

$$\begin{aligned} \text{если } \sum_l l_i & \text{ четное, то состояние четное (g),} \\ \text{если } \sum_l l_i & \text{ нечетное, то состояние нечетное (u).} \end{aligned} \quad (4.94)$$

Четность состояний часто обозначается дополнительным индексом у символа LS-терма. Основное состояние, например, атома азота обозначается как  $^4S_{3/2}u$ , т. е. соответствующая волновая функция нечетная.

#### 4.5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМОВ И ИОНОВ

Энергетические состояния атомов и ионов — основном изучаются спектроскопическими методами. Наименее связанные электроны внешних оболочек имеют энергию связи порядка нескольких электронвольт, что соответствует видимой и ультрафиолетовой областям спектра (см. рис. 2.2 гл. 2). Электроны внутренних оболочек имеют энергию связи, доходящую до сотен электронвольт, что соответствует области рентгеновских лучей. Для химии имеют значение электроны внешних оболочек.

Эффективным методом изучения ионов является масс-спектроскопия, которая широко используется в химии. Так, можно исследовать не только простые атомные ионы, но и достаточно сложные молекулярные ионы. Масс-спектроскопия и родственные методы, такие, как ион-циклотронный резонанс [17], полезны при изучении реакций, например, ионно-молекулярных процессов.

С точки зрения квантовой химии основной интерес представляет изучение электронных состояний. В гл. 2 уже обсуждался

метод фотоэлектронной спектроскопии, который позволяет определять энергию связи (потенциал ионизации) электронов в атомах, ионах и молекулах. Теоретические данные очень хорошо согласуются с экспериментальными даже для многоэлектронных атомов.

Наиболее широко применяемыми методами изучения электронных состояний атомов и ионов являются спектроскопические методы. Хотя в органической химии редко имеют дело с отдельными атомами и ионами, основные методы оптической спектроскопии достаточно подробно обсуждаются ниже, поскольку эти методы широко используют при изучении молекулярных состояний.

Основные области оптической спектроскопии даны в табл. 4.2 [длины волн обычно измеряют в ангстремах ( $10^{-8}$  см) или миллимикрометрах ( $10^{-7}$  см), в инфракрасной области — в микрометрах ( $10^{-4}$  см)]. Часто спектр характеризуют при помощи волновых чисел  $\bar{v} = 1/\lambda$  ( $\text{см}^{-1}$ ). Оптическая спектроскопия охватывает интервал спектра от дальней ультрафиолетовой области до ближней инфракрасной.

Таблица 4.2

## Основные области оптической спектроскопии

Область	Длина волны мкм	Волновое число, $\text{см}^{-1}$
Дальняя ультрафиолетовая	1—200	62 800—314
Ультрафиолетовая	200—400	314—157
Видимая	400—750	157—84
Ближняя инфракрасная	750—2500	84—25

## Эмиссионная спектроскопия

Для изучения электронных переходов в атомах и ионах необходимо удалить их из молекул, в которых они обычно связаны. Как правило, этого можно достигнуть, нагревая образец до высокой температуры ( $\geq 1000^\circ\text{C}$ ). Тогда молекула распадается на атомы, а атомы частично ионизуются и возбуждаются. В первых работах по эмиссионной спектроскопии использовали пламя горелки. Другим очень эффективным способом диссоциации молекул на атомы служит использование газового разряда. В газах при несколько пониженном давлении и наличии электрического поля электроны, высвобождаемые с электродов или из атомов вещества в газовой фазе, сталкиваются с молекулами газа, которые при этом распадаются на возбужденные или ионы.

зованные атомы. Для получения газовых разрядов вместо электродов можно применять радиочастотные поля. Изменение силы приложенного поля позволяет варьировать энергию возбуждения. Так, можно получить высокочастотный газовый разряд, при котором большинство молекул в газовой фазе распадается на атомы, не ионизуется (при этом часть образующихся ионов разделяется электрическим полем). Эта техника эффективно применяется для изучения реакций атомов с молекулами. При повышенной напряженности поля образующиеся атомы возбуждаются или ионизуются, и излучение газоразрядной трубы можно легко исследовать спектроскопически.

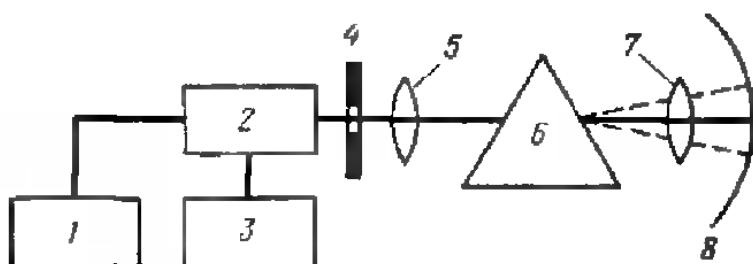


Рис. 4.17 Упрощенная схема эмиссионного спектрометра.

1—вакуумная система 2—образец 3—система возбуждения, 4—щель; 5—оптическая колимирующая система, 6—диспергирующий элемент, 7—объектив фотокамеры 8—фотопластинка

В случае твердых веществ можно использовать электрический искровой разряд или электрическую дугу. В искре или дуге исследуемый материал испаряется, а атомы возбуждаются и ионизуются. Температура дуги очень высокая ( $\sim 3\,000^{\circ}\text{C}$ ).

На рис. 4.17 представлена принципиальная схема эмиссионного спектрометра. Исследуемый образец, обычно в газообразном состоянии, помещают в ячейку из оптически прозрачного кварца, которая связана с вакуумным насосом. Излучение образца проходит через щель и разлагается в спектр при помощи диспергирующего элемента (призма или дифракционная решетка). Применяется фотографическая или фотоэлектрическая система регистрации спектра, связанная с записывающим устройством.

### Разложение света при помощи призмы

Основной частью спектрометра служит диспергирующий элемент, который разделяет полихроматическое излучение по длинам волн. Это разделение основывается на зависимости показателя преломления от длины волны света, которая описывается эмпирическим соотношением Гартмана

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{c}{\lambda - \lambda_0}. \quad (4.95)$$

рамках простой квантовой теории. Будут выделены лишь те результаты, знание которых необходимо для понимания важнейших методов органической химии, связанных со свойствами ядер: ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс и ядерный гамма резонанс (мессбауэровская спектроскопия).

## 5.1. СТРУКТУРА ЯДРА

Ядро — положительно заряженная частица размером  $10^{-12}$ — $10^{-13}$  см; его характеризуют зарядовое число  $Z$  ■ массовое число  $A$ . Масса ядра составляет  $\sim 10^{-24}$  г, плотность ядерного вещества огромна ( $\sim 10^{12}$  г/см<sup>3</sup>). Радиус ядра связан с массовым числом  $A$  соотношением

$$R = R_0 A^{1/3}, \quad (5.1)$$

где  $R_0 = (1,28 \pm 0,05) \cdot 10^{-13}$  см.

Большинство ядер не являются сферическими и обладают электрическим квадрупольным моментом. Ядра с большими массовыми числами имеют моменты импульса (ядерные спины) и соответственно магнитные моменты. Ядра с одинаковым зарядовым числом  $Z$  и разными массовыми числами  $A$  называют изотопами. Некоторые ядра стабильны, а некоторые радиоактивны. Радиоактивный распад сопровождается гамма-излучением, испусканием электронов ( $\beta$ -лучи) или ядер  ${}^2\text{He}^4$  ( $\alpha$ -лучи). Среднее время жизни радиоактивных ядер изменяется ■ широких пределах: от  $10^{-9}$  с до более чем  $10^{12}$  лет.

Согласно принятой ■ настоящее время точке зрения, ядра состоят из протонов и нейтронов. Число протонов равно зарядовому числу  $Z$ , ■ число нейтронов составляет  $A - Z$ . Нейтроны — нейтральные частицы с массой, приблизительно равной массе протона;  $m_n = 1,008\,665$  а. е. м. Как протоны, так и нейтроны имеют спин, равный  $1/2$ , и подчиняются статистике Ферми — Дирака. Магнитный момент протона  $\mu_p = +2,7928\mu_m$ , нейтрона  $\mu_n = -1,9131\mu_m$ , где  $\mu_m = 5,047 \cdot 10^{-24}$  эрг/Гс. Отрицательный знак магнитного момента нейтрона означает, что направление его магнитного и спинового моментов одинаково, в то время как у протона магнитный и спиновый моменты направлены ■ противоположные стороны.

В легких стабильных ядрах число нейтронов приблизительно равно числу протонов. С ростом зарядового числа отношение числа нейтронов к числу протонов увеличивается. На рис. 5.1 показано соотношение между числом нейтронов ■ протонов в ядрах известных элементов [1]. Заштрихованная область соответствует стабильным ядрам, незаштрихованная — радиоактивным. Видно, что число нейтронов равно числу протонов или больше.

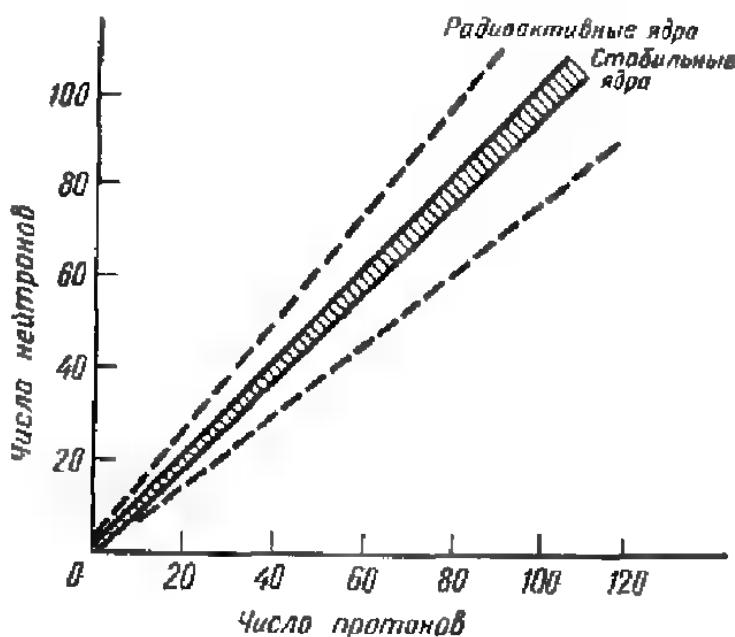


Рис. 5.1. Состав стабильных и радиоактивных ядер

Неизвестны ядра, содержащие значительно больше нейтронов, чем протонов, или такие, в которых число протонов превосходило бы число нейтронов.

Полная масса ядра всегда меньше суммы масс, составляющих его протонов и нейтронов. Этот дефект массы равен

$$\Delta m = Zm_p + (A - Z)m_n - m_{Z, A}, \quad (5.2)$$

где  $m_p$ ,  $m_n$  — соответственно массы протона и нейтрона,  $m_{Z, A}$  — масса ядра. Массы ядер можно измерить с высокой точностью методами масс-спектрометрии.

Согласно специальной теории относительности, дефект массы  $\Delta m$  эквивалентен энергии  $\Delta mc^2$ , которая называется энергией связи ядра. Энергия связи записывается в виде

$$\Delta E = 931,145 [1,0081437Z + 1,0089830(A - Z) - m_{Z, A}], \quad (5.3)$$

где  $\Delta E$  измерено в мегаэлектронвольтах,  $m_{Z, A}$  — масса ядра в атомных единицах массы,  $A$  — массовое число,  $Z$  — зарядовое число. Энергия связи, приходящаяся на 1 нуклон  $\Delta E/A$  как функция массового числа  $A$ , показана на рис. 5.2. Относительная энергия связи легких ядер сравнительно мала ( $1-2$  МэВ) и быстро растет с увеличением массового числа, в то время как относительная энергия связи тяжелых атомов почти постоянна и равна приблизительно  $8$  МэВ [2].

Энергия связи протонов и нейтронов в ядрах приблизительно на шесть порядков величины больше энергии связи

## СПИСОК СПЕЦИАЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондон Е., Шортли Е., Теория атомных спектров, ИЛ, М., 1949.
2. Herzberg G., *Atomic Spectra and Atomic Structure*, Dover Publications New York, 1944.
3. Tolansky S., *High Resolution Spectroscopy*, London, 1947.
4. Sawyer R. A., *Experimental Spectroscopy*, Chapman and Hall, London 1954.
5. Strouls C. R. N., Gilfillan J. H., Wilson H. N., *Analytical Chemistry*, Oxford Univ. Press, 1955, Vol II.
6. Бете Г., Солитер Е., Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматиз, М., 1960.
7. Хартри Д., Расчеты атомных структур, ИЛ, М., 1960.
8. Series G. W., *The Spectrum of Atomic Hydrogen*, Oxford Univ. Press, 1957.
9. Slater J. C., *Quantum Theory of Atomic Electronic Structure*, McGraw-Hill, New York, 1960, Vol I—II.
10. Пан Ч., Электронные спектры в химии «Мир», М., 1964.
11. Walker S., Straub H., *Spectroscopy I—II*, Chapman Hall, London, 1961.
12. Herman F., Skulian S., *Atomic Structure Calculations*, Prentice Hall, New York 1963.
13. Mika J., Torák T., *Emission Spectroscopy (Emissziós színképelemzés)*, Akadémiai Kiadó Budapest, 1968 (in Hungarian).
14. Baer W. K., Perkins A. J., Grove E. C. (eds.), *Developments in Applied Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1968.

## Г л а в а 5

### ЯДРА

Исследование структуры ядра представляет один из интереснейших разделов современной науки. Возможность получения энергии при ядерных реакциях стала сейчас общеизвестной. Радиоактивные изотопы широко применяют в физике, химии, биологии, а также в других областях. Бурное развитие методов исследования, применяемых в ядерной физике, оказало влияние на другие области знания. В частности, в химии, биологии, медицине появились и продолжают появляться новые мощные методы, основанные на принципах, развитых в ядерной физике.

В органической химии ядерные превращения мало используются непосредственно. Энергия ядерных реакций приблизительно на шесть порядков величины превосходит энергию химических реакций. В химии ядра рассматриваются как стабильные образования. Радиусы ядер имеют величины порядка  $10^{-13}$  см, поэтому при рассмотрении атомов и молекул, размеры которых на пять порядков величины больше, ядра считаются безразмерными точечными массами. Существует мнение, что ядерная физика не должна оказывать влияния на органическую химию. Однако практика показала, что это не так. За последние два десятилетия в органической химии было разработано несколько мощных методов определения структур, которые основаны на взаимодействии ядер с электронами (сверхтонкое взаимодействие). Примером служит имеющий очень высокое разрешение метод ядерного магнитного резонанса, который является одним из эффективных способов определения структуры органических соединений. Более современный метод — ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия интенсивно используется при изучении металлоорганических комплексов. Вероятно, эти методы не исчерпывают возможности приложения принципов, развитых в ядерной физике, к задачам органической химии, и в ближайшем будущем должны появиться новые методы исследования.

В этой главе очень кратко рассмотрены основные идеи теории строения ядра и их использование в органической химии —

Таблица 5.2

**Резонансные частоты для некоторых ядер в органических соединениях  
(в магнитном поле напряженностью 15 кГс)**

Ядро	Спин	Ядерный момент в ядерных магнетонах	Резонансная частота при 15 кГс, мкэ
Водород $^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	2,79270	63,8655
Дейтерий $^2\text{D}$	1	0,85738	9,8040
Углерод $^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	0,70216	16,0575
Азот $^{14}\text{N}$	1	0,40357	4,6140
$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	-0,28301	6,4725
Кислород $^{17}\text{O}$	$\frac{1}{2}$	-1,8930	8,6580
Фтор $^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	2,6273	60,0825
Фосфор $^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	1,1305	25,8525
Хлор $^{35}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$	0,82089	6,258
$^{37}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$	0,68329	5,208
Иод $^{127}\text{I}$	$\frac{5}{2}$	2,7939	12,7785

молекулы. Напряженность локального поля приблизительно на шесть порядков меньше напряженности внешнего поля  $\mathcal{H}_0$ . Таким образом, значения резонансных частот, приведенные в табл. 5.2, верны с точностью до полусотен миллигаусс.

Локальное поле  $\mathcal{H}_l$  определяется химической структурой молекулы. Одной из основных причин возникновения таких полей является диамагнетизм молекулярных электронов: магнитное поле  $\mathcal{H}_0$  индуцирует электронные токи в молекуле, которые создают локальное магнитное поле, направленное противоположно основному полю  $\mathcal{H}_0$ . Этот эффект называют диамагнитным экранированием; подробно он обсуждается в гл. 6.

Сдвиг резонансной линии одного и того же ядра под действием различных локальных полей называют химическим сдвигом. Ядра в молекулах считаются эквивалентными, если они дают одинаковые сдвиги, т. е. локальные поля, вызванные диамагнитными эффектами, для таких ядер одинаковы. Молекула может иметь несколько эквивалентных ядерных спиновых систем, даже если она построена из одинаковых ядер.

Диамагнитное экранирование характеризуется постоянной экранирования  $\sigma$ ; условие резонанса имеет вид

$$\omega = \nu_n (1 - \sigma) \mathcal{H}_0. \quad (5.14)$$

Относительный химический сдвиг между ядерными спиновыми системами  $i$  и  $k$  определяется величиной

$$\delta_{ik} = \sigma_i - \sigma_k. \quad (5.15)$$

Этот сдвиг может быть измерен экспериментально и обычно выражается в миллионных долях (м д.). Для органических систем значения б приблизительно равны  $(1 \div 10) \cdot 10^{-6}$  м д.

Кроме диамагнитного экранирования локальное магнитное поле для данного ядра зависит от магнитных полей соседних магнитных диполей. Диполь-дипольное взаимодействие возникает как между ядрами с одинаковым спином, находящимися в химически различных положениях, так и между ядрами с разными спинами. Спин-спиновое взаимодействие осуществляется между спиновыми системами молекулы при участии молекулярных электронов. В результате этого взаимодействия наблюдается расщепление линий в спектре (спин-спиновое расщепление; см., например, гл. 6).

Гамильтониан системы  $N$  ядер во внешнем магнитном поле  $\mathcal{H}_0$ , направленном по оси  $z$ , в общем случае имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^N \gamma_i \mathcal{H}_0 (1 - \sigma_i) \hat{\mathbf{l}}_{iz} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{\mathbf{l}}_i \hat{\mathbf{l}}_j. \quad (5.16)$$

Здесь первый член учитывает диамагнитное экранирование, где  $\gamma_i$  — гиromагнитное отношение для  $i$ -го ядра,  $\hat{\mathbf{l}}_{iz}$  — соответствующий спиновый оператор ( $z$ -компоненты),  $\sigma_i$  — постоянная экранирования,  $\mathcal{H}_0$  — постоянное внешнее магнитное поле.

Второй член в уравнении (5.16) описывает спин-спиновое взаимодействие между спиновыми операторами  $\hat{\mathbf{l}}_i$  и  $\hat{\mathbf{l}}_j$ ;  $J_{ij}$  — постоянная спин-спинового взаимодействия.

Для индуцирования магнитных дипольных переходов на систему накладывается осциллирующее магнитное поле

$$\mathcal{H}_x = \mathcal{H}_0 \exp(i\omega t), \quad (5.17)$$

которое может рассматриваться как возмущение, если  $\mathcal{H}_x \ll \mathcal{H}_0$ . Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_{\text{пер}} = -\frac{1}{2\pi} \mathcal{H}_x \sum_{i=1}^N \gamma_i \hat{\mathbf{l}}_{ix}. \quad (5.18)$$

Магнитный дипольный момент перехода между состояниями  $\Psi_n$  и  $\Psi_m$  равен

$$\mu_{nm} = \langle \Psi_n | \hat{H}_{\text{пер}} | \Psi_m \rangle = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_n | \sum_{i=1}^N \gamma_i \hat{\mathbf{l}}_{ix} | \Psi_m \rangle \mathcal{H}_x. \quad (5.19)$$

Используя методы теории возмущений, описанные в гл. 1, можно последовательно интерпретировать спектр ядерного магнитного резонанса [8]. Постоянные экранирования (или химические сдвиги) и спин-спинового взаимодействия дают при этом

очень цепчую информацию о строении молекул, что позволяет определять структуры очень сложных органических соединений (примеры см. в гл. 6).

### Экспериментальное измерение спектров ЯМР

Явление ядерного магнитного резонанса хорошо описывается классической моделью пресессии магнитного момента вокруг направления внешнего магнитного поля. Эта модель не проти-

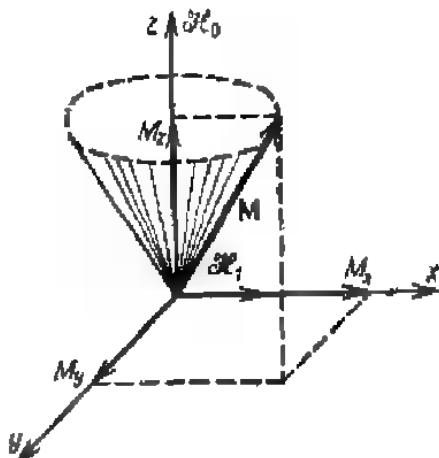


Рис. 5.5. Модель пресессии ядерного магнитного момента  $M$  при совместном действии постоянного магнитного поля  $\mathcal{H}_0$  и радиочастотного поля  $\mathcal{H}_1$ .

воречит и квантовомеханическому описанию. Уравнение движения для оператора спина  $\hat{\mathbf{I}}$ , согласно Гейзенбергу [9], записывается как

$$-i\hbar \frac{d\hat{\mathbf{I}}}{dt} = \hat{H}\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{I}}\hat{H}, \quad (5.20)$$

где  $\hat{H}$  — гамильтониан системы. Оператор взаимодействия магнитного момента с внешним полем  $\mathcal{H}_0$  имеет вид

$$\hat{H} = -\mu\mathcal{H}_0. \quad (5.21)$$

Используя это выражение, можно получить уравнение движения для среднего значения спина  $\langle \hat{\mathbf{I}} \rangle_{av}$ :

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{I}} \rangle_{av}}{dt} = \gamma (\langle \hat{\mathbf{I}} \rangle_{av} \times \mathcal{H}_0). \quad (5.22)$$

Уравнение (5.22) описывает пресессию вектора среднего значения спина  $\langle \hat{\mathbf{I}} \rangle_{av}$ , т. е. пресессию магнитного момента  $\mu$  под действием внешнего поля  $\mathcal{H}_0$ .

Как показано на рис. 5.5, наложение периодического широкополяризованного в плоскости  $xy$  магнитного поля создает пару сил, действующих на пресессирующий момент; при этом его ориентация изменяется. На практике обычно применяют линейно-поляризованное переменное магнитное поле ( $\mathcal{H}_1$ ), вск-

тор которого можно разложить на две компоненты, вращающиеся в плоскости  $xy$  в противоположных направлениях. Для системы со спином, равным  $\frac{1}{2}$ , радиочастотное поле  $\mathcal{H}_1$  приводит к изменению ориентации, сопровождающемуся поглощением энергии. Измеряя поглощенную энергию как функцию частоты при постоянном магнитном поле или как функцию магнитного поля при постоянной частоте, можно получить спектр ЯМР. Упрощенная схема такого спектрометра приведена на рис. 5.6. Образец помещают в катушку, которая является

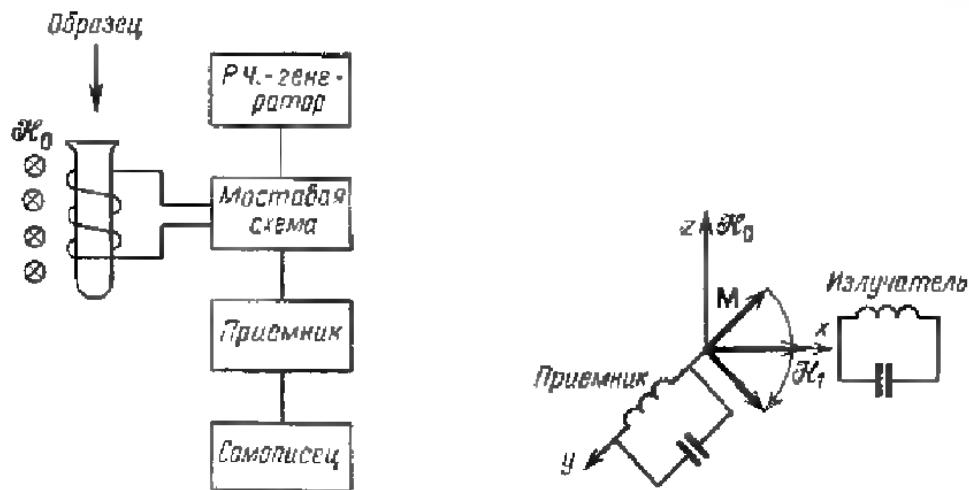


Рис. 5.6 Схема мостового ЯМР-спектрометра.

Рис. 5.7. Принцип индукционного метода ЯМР.

частью радиочастотного контура мостовой схемы. Мост сбалансирован, когда спиральная система находится вне области резонанса. При изменении магнитного поля мостовая схема разбалансируется в области ядерного резонанса, что приводит к появлению напряжения на детекторе. Соответственно условиям балансировки можно измерять спектры поглощения или испускания.

Другой способ определения ядерного магнитного резонанса показан на рис. 5.7. В этом случае переходы индуцируются одной катушкой, ориентированной в направлении  $x$ , а сигналы, испускаемые прессырующими диполями, воспринимаются другой катушкой, ориентированной в направлении  $y$ . Этот метод называют ядерной индукцией, или методом скрещенных индуктивностей [7].

Поскольку химический сдвиг и спин-спиновое расщепление проявляются очень слабо, для изучения химических эффектов необходимо высокое разрешение. Из уравнений (5.14) и (5.15) следует, что химический сдвиг пропорционален напряженности постоянного магнитного поля. Поэтому для получения высокого

## Методы двойного резонанса

В основе эффектов двойного резонанса спектроскопии ЯМР лежит явление, обсужденное в гл. 3 в связи с двойным электронно-ядерным резонансом — состоящее в том, что поляризация определенной спиновой системы может зависеть от поляризации другой, связанной с первой спиновой системой. Так можно достигнуть двойного резонанса между электронной и ядерной спиновыми системами, одним из примеров которого является двойной электрон-ядерный резонанс (ДЭЯР). Подобный эксперимент можно провести с электронными спиновыми системами,

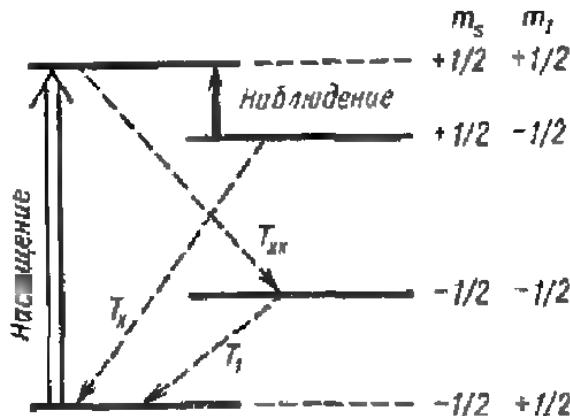


Рис. 5.13 Схема энергетических уровней протон-электронной системы

соответствующими различным уровням энергии сверхтонкой структуры; например, двойной электрон-электронный резонанс (ДЭЭР) (гл. 3).

В методах двойного резонанса детектирование эффекта поляризации осуществляется при помощи электрон-спинового резонанса на микроволновых частотах. Поляризацию электронной спиновой системы можно также обнаружить, регистрируя сигнал ЯМР при насыщении уровня электрон-спинового резонанса. Это явление называют эффектом Оверхаузера [15]. В простом эффекте Оверхаузера насыщение электронных переходов приводит к возрастанию поляризации (относительной заселенности) ядерных уровней энергии. Поляризация ядерных уровней энергии приближенно определяется выражением

$$\mathcal{P}_n = \frac{|\psi_e|}{|\psi_n|} \mathcal{P}_0, \quad (5.32)$$

где  $\mathcal{P}_0$  — равновесная (больцмановская) поляризация,  $\psi_e$ ,  $\psi_n$  — соответственно гиромагнитное отношение для электрона и ядра. Условие наблюдения простого эффекта Оверхаузера можно установить, рассмотрев рис. 5.13, где дана диаграмма энергетических уровней неспаренного электрона, связанного с протоном. Ситуация аналогична случаю ДЭЯР, но способ обнаружения

эффекта другой. Если время ядерной спин-решеточной релаксации достаточно велико и переход  $-^{1/2}, +^{1/2} \rightarrow +^{1/2}, +^{1/2}$  насыщен, наблюдается усиление сигнала ЯМР, как это следует из формулы (5.32). Для протона отношение  $\gamma_e/\gamma_n$  равно 660; эта величина определяет верхний предел усиления в эффекте Оверхаузера в данном случае. Практически получают гораздо меньшее усиление, поскольку поляризация нарушается кросс-релаксационными эффектами, показанными на рис. 5.13.

В обратном эффекте Оверхаузера насыщение ЭСР-переходов может привести к отрицательной поляризации ядерных магнитных уровней энергии. Отрицательную поляризацию наблюдают при обращении фазы сигнала ЯМР, так что вместо поглощения имеет место испускание радиочастотного излучения. Тогда система действует как мазер. Величина поляризации ядерных уровней энергии определяется как

$$\mathcal{P}_n = \frac{1}{2} - \frac{|\gamma_e|}{|\gamma_n|} \mathcal{P}_0. \quad (5.33)$$

Обратный эффект Оверхаузера наблюдают при изучении невязких растворов парамагнитных изотопов или свободных радикалов

Изменение заселенности ядерных магнитных уровней энергии можно также вызвать насыщением «запрещенных» переходов  $-^{1/2}, +^{1/2} \rightarrow +^{1/2}, -^{1/2} [\Delta(m_s + m_j) = 0]$  или  $-^{1/2}, -^{1/2} \rightarrow +^{1/2}, +^{1/2} [\Delta(m_s + m_j) = 2]$ . Соответствующие поляризации равны

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_n &= -\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \mathcal{P}_0, & \Delta(m_s + m_j) &= 0; \\ && \text{насыщено} & \\ \mathcal{P}_n &= \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \mathcal{P}_0, & \Delta(m_s + m_j) &= 2. \\ && \text{насыщено} & \end{aligned} \quad (5.34)$$

Эти эффекты называют твердотельными эффектами. Подробно о применении эффекта Оверхаузера и твердотельных эффектов см. в книге [16].

В спектроскопии ЯМР возможно также проведение экспериментов по двойному резонансу между ядерными спиновыми системами. В таких экспериментах спин-спиновое взаимодействие между определенными спиновыми системами может быть нарушено второй высокой частотой или набором высоких частот. Некоторые детали этих методов обсуждаются в гл. 6, разд. 6.5; они известны как методы ядерно-ядерного мультипольного резонанса или подавления спин-спинового взаимодействия.

### Основные области применения спектроскопии ЯМР в органической химии

Из проведенного рассмотрения очевидно, что метод ядерного магнитного резонанса может использоваться при изучении

очередь зависит, согласно уравнению (5.30), от времени спин-решеточной релаксации.

На рис. 5.11 представлена упрощенная схема спектрометра для измерения сигнала спинового эха. Образец помещают в катушку колебательного контура, который генерирует импульсы по заданной программе. Сигналы эха фиксируются катушкой, ориентированной перпендикулярно постоянному магнитному полю и излучательной катушке. Серия сигналов регистрируется на осциллографе.

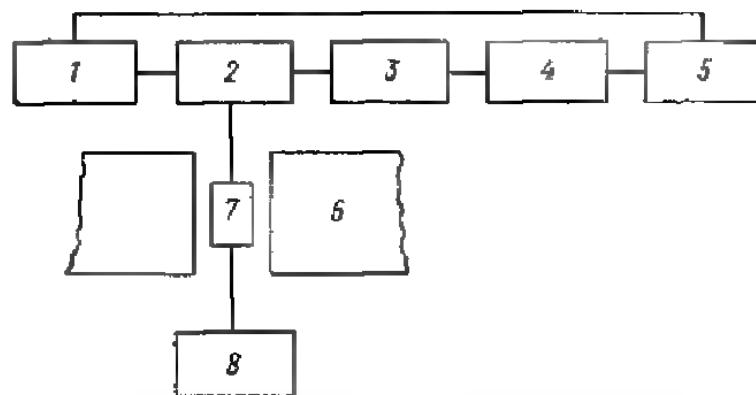
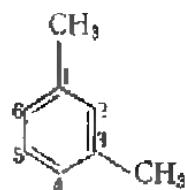


Рис. 5.11. Схема спектрометра для измерения спинового эха.

1 — импульсный генератор; 2 — генератор коаксиал; 3 — широкополосный усилитель; 4 — детектор; 5 — электромагнитная трубка; 6 — магнит; 7 — образец; 8 — устройство для контроля температуры.

Сигналы спинового эха могут быть преобразованы в обычные спектры ЯМР при помощи Фурье-преобразования с использованием ЭВМ. Машинная программа составляется таким образом, чтобы получить последовательность преобразованных спектров, как если бы спектры снимались при неравновесном заполнении энергетических спиновых уровней ядер. Подобный преобразованный спектр показан на рис. 5.12 для резонанса на ядрах  $^{13}\text{C}$  в 1,3-диметилбензole [13]:



Четыре линии в этом спектре появляются с обращенной фазой после наложения импульсов, поворачивающих намагниченность на  $180 - 90^\circ$ . Релаксационный процесс представляет собой обращение каждой спектральной линии точно так же, как это имело

место в случае быстрого адиабатического прохождения (рис. 5.9). Метод, в котором используется фурье-преобразование сигналов спинового эха, оказывается очень полезным, так как позволяет одновременно измерять спин-решеточную релаксацию ядер в химически различных положениях. На рис. 5.12, например, показано, что время спин-решеточной релаксации для ядер

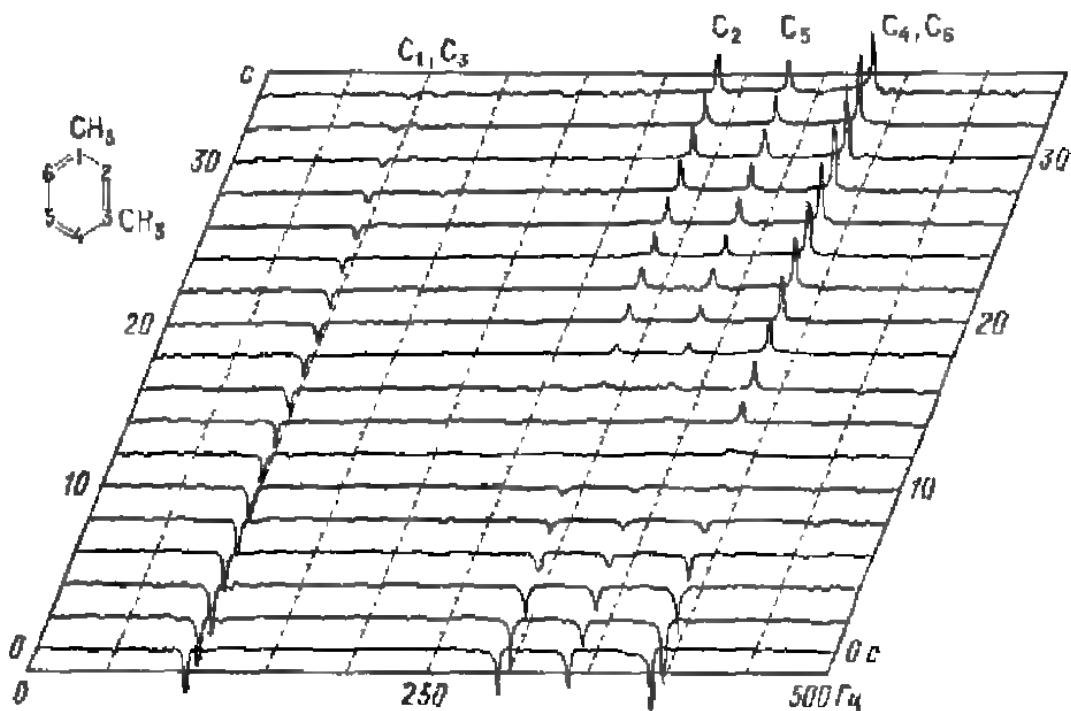


Рис. 5.12. Спектры ЯМР 1,3-диметилбензола, полученные в результате фурье-преобразования сигналов спинового эха [13]

$^{13}\text{C}$  в положениях 1 и 3, где присоединены метильные группы, гораздо большие, чем в других положениях.

Метод фурье-преобразования также очень удобен для получения обычных (равновесных) спектров ЯМР. Его часто комбинируют с использованием ЭВМ, осуществляющей усреднение для увеличения отношения сигнал/шум. Вместо прохождения спектральной области, скажем, за 10 мин, для получения одного спектра можно генерировать импульс каждые 6 с и по свободному индукционному затуханию при помощи фурье-преобразования получать спектр ЯМР. В течение 10 мин таким способом получают 100 спектров, что позволяет при помощи ЭВМ значительно понизить уровень шума. Применение фурье-преобразования в спектроскопии ЯМР особенно эффективно при определении небольших концентраций [14]. Этот метод был успешно применен для изучения резонанса на ядрах  $^{13}\text{C}$  при естественном содержании этого изотопа в органических соединениях (1,1%).

### Температурная зависимость частот линий ЯКР

Экспериментально установлено, что частота ядерного квадрупольного резонанса в большинстве случаев уменьшается с повышением температуры. На рис. 5.15 в качестве примера приведена температурная зависимость резонансных частот для ядер  $^{35}\text{Cl}$  *n*-дихлорбензола и дихлорэтана [23]. Видно явное уменьшение резонансной частоты с повышением температуры. Для *n*-дихлорбензола это уменьшение плавное, а для дихлорэтана

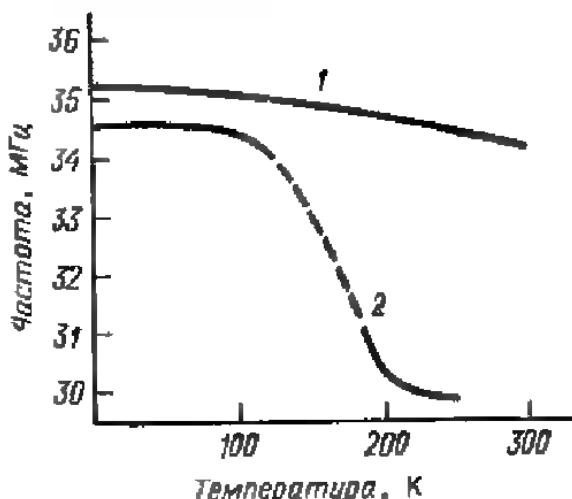


Рис. 5.15. Температурная зависимость резонансной частоты квадрупольного перехода для ядер  $^{35}\text{Cl}$  *n*-дихлорбензола (1) и дихлорэтана (2).

имеет место довольно резкое падение частоты приблизительно при температуре 160 К, которая соответствует точке плавления соединения.

Объяснение подобной температурной зависимости состоит в том, что при тепловом колебании молекул градиент электрического поля, действующего на атом, усредняется. Соответствующая теория разработана Байером [24]. Средние частоты торсионного колебания молекул в кристаллах имеют величину порядка  $10^{12}$  Гц и намного больше частот квадрупольных переходов ( $10^6 - 10^8$  Гц). Зная структуру данной молекулы, можно рассчитать влияние теплового движения на тензор градиента электрического поля. Рассматривая только одиночное торсионное колебание вдоль оси, перпендикулярной направлению компоненты градиента электрического поля  $V_{zz}$ , получаем выражение для частоты квадрупольного резонанса

$$\nu = \nu_0 \left[ 1 - \frac{3}{2} \langle \theta^2 \rangle_{av} \right]. \quad (5.44)$$

где  $\langle \theta^2 \rangle_{av}$  — среднее квадрата углового отклонения градиента поля от равновесного положения. Общий вид температурной

зависимости следующий [24]:

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + bT + \frac{c}{T} \right), \quad (5.45)$$

где

$$\nu_0 = \frac{3}{4} \frac{e^2 Q q_0}{\hbar I (2I-1)} (2m_f + 1) \quad (5.46)$$

— частота квадрупольного резонанса, соответствующего среднему тензору градиента электрического поля,  $z$ -компоненты которого обозначена через  $eq_0$ ; постоянные  $b$  и  $c$  зависят от характеристик торсионных колебаний:

$$b = -\frac{3}{2} k n \left\langle \frac{\Theta_i}{\omega_i^2} \right\rangle_{av}, \quad (5.47)$$

$$c = -\frac{\hbar^2}{8k} n \langle \Theta_i \rangle_{av}; \quad (5.48)$$

здесь  $n$  — полное число колебаний,  $\Theta_i$  — множитель, связанный с моментом инерции соответствующего колебания  $i$ ,  $\omega_i$  — угловая частота  $i$ -й колебательной моды; усреднение проводится по всем колебательным модам.

Очевидно, что температурная зависимость частот линий ЯКР сильно изменяется при фазовом переходе. В этом причина резкого падения резонансной частоты, наблюдаемогося при температуре  $\sim 160$  К в области точки плавления дихлорэтана. При этой температуре начинается вращение группы  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , что приводит к уширению линий в переходной области — линии становятся настолько широкими, что их вообще не удается различить. При более высоких температурах линии вновь появляются, так как градиент поля здесь эффективно усредняется в результате быстрого вращения [25]; частота перехода при этом падает.

В случае быстрого вращения в предположении аксиальной симметрии градиента электрического поля  $z$ -компонента (обозначаемая  $q$ ) усредняется следующим образом:

$$q = q_0 \frac{3 \cos^2 \Phi - 1}{2}. \quad (5.49)$$

где  $q_0$  — градиент поля для неподвижной молекулы,  $\Phi$  — угол между осью вращения молекулы и осью градиента электрического поля  $V_{zz}$ .

Частота квадрупольного перехода для вращающейся молекулы равна

$$\nu_r = \nu_0 \left( \frac{3 \cos^2 \Phi - 1}{2} \right). \quad (5.50)$$

где  $\nu_0$  — частота перехода для неподвижной молекулы.

Из этого нестрогого рассмотрения следует, что ЯКР не может наблюдаться вблизи точки плавления, т. е тогда, когда молекулы не имеют фиксированных осей вращения — оси вращения при столкновениях изменяют свое направление (переворот осей). В этом случае градиент поля на ядре полностью усредняется так, как если бы поле было сферически симметрично. Однако в газах при низком давлении, когда частота столкновений мала, градиент электрического поля не усредняется и ЯКР становится вновь наблюдаемым [26].

Поскольку частоты линий ЯКР непосредственно связаны с тепловым движением молекул, указанный эффект может использоваться для температурных измерений. Очень удобный ЯКР-термометр создан на основе  $\text{KClO}_3$  (резонанс на ядрах  $^{35}\text{Cl}$ ) Этот термометр может использоваться в широкой температурной области от 4 до 400 К. Линии ЯКР для  $\text{KClO}_3$  очень узкие, поэтому точность температурных измерений достигает  $\pm 0,002$  К [27]. Как будет показано ниже, методика получения спектров ЯКР очень проста. В ЯКР-термометре температура связана со сдвигом линии, который может быть точно измерен. Возможно даже использование пересчетной схемы, непосредственно дающей с высокой точностью частотный сдвиг по отношению к эталону.

В некоторых случаях наблюдается обратная температурная зависимость частот линий ЯКР [28]: частоты возрастают при повышенной температуре. Такое поведение теория Байера не может объяснить.

### Эффект Зеемана в ЯКР

Линии в спектре ЯКР расщепляются на мультиплеты при наложении слабого постоянного магнитного поля  $\mathcal{H}_0$ . Если градиент электрического поля аксиально-симметричен, а направление поля  $\mathcal{H}_0$  составляет угол  $\Phi$  с этой осью симметрии, оператор взаимодействия с полем записывается в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_Q + \hbar \gamma_n \mathcal{H}_0 (I_z \cos \Phi + I_x \sin \Phi \cos \phi + I_y \sin \Phi \sin \phi), \quad (5.51)$$

где  $\Phi$  — азимутальный угол вектора магнитного поля  $\mathcal{H}_0$  по отношению к главным осям тензора градиента электрического поля.  $\hat{H}_Q$  — гамильтониан квадрупольного взаимодействия (Б.38),  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение.

При наложении слабого магнитного поля, такого, что

$$\hbar \gamma_n \mathcal{H}_0 \ll e^2 q Q,$$

второй член в гамильтониане [выражение (5.51)] можно рассматривать как возмущение, снимающее вырождение квадрупольных уровней. В случае полуцелых спинов соответствующие

собственные значения энергии равны [18]

$$E_{\pm m_I} = A_Q [3m_I^2 - I(I+1)] \mp \hbar m_I \gamma_n \mathcal{H}_0 \cos \theta, \quad (5.52)$$

где

$$A_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I \mp 1)},$$

и соответствующими собственными функциями являются  $\Psi_{\pm m_I}$ . Таким образом, возникают два набора собственных значений энергии, т. е.  $\pm m_I$ -вырождение снимается полем  $\mathcal{H}_0$ . Эта простая картина, впрочем, несколько усложняется при учете влияния членов  $I_x$  и  $I_y$ , которые смешивают состояния. Тогда для состояний с  $m_I = \pm \frac{1}{2}$  вместо собственных значений  $E_{\pm \frac{1}{2}}$  получаются значения

$$E_{\pm} = A_Q \left[ \frac{3}{4} - I(I+1) \right] \mp \frac{1}{2} \hbar \gamma_n \mathcal{H}_0 \cos \theta, \quad (5.53)$$

где

$$f = \left[ 1 + \left( I + \frac{1}{2} \right)^2 \operatorname{tg}^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}}, \quad A_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)},$$

соответствующие собственные функции имеют вид [14]:

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \Psi_{+\frac{1}{2}} \sin \alpha + \Psi_{-\frac{1}{2}} \sin \alpha, \\ \Psi_- &= \Psi_{-\frac{1}{2}} \sin \alpha + \Psi_{+\frac{1}{2}} \cos \alpha, \end{aligned} \quad (5.54)$$

где

$$\operatorname{tg} \alpha = \left( \frac{f+1}{f-1} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Схема уровней энергии для спинов, равных  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{3}{2}$ , показана на рис. 5.16. С учетом правила отбора  $\Delta m_I = \pm 1$  частоты переходов равны [29]

$$\nu_{\pm m_I} = \frac{3A_Q}{h} (2|m_I| + 1) \pm \gamma_n \mathcal{H}_0 \cos \theta. \quad (5.55)$$

Таким образом, переходы между смешанными состояниями  $\Psi_{\pm}$  и состояниями  $\Psi_{\pm \frac{3}{2}}$  дают четыре линии, симметричные относительно резонансной частоты при нулевом внешнем поле ( $\mathcal{H}_0 = 0$ ). Соответствующие частоты определены как

$$\begin{aligned} \nu_a &= \nu_0 - \frac{3-f}{4\pi} \gamma_n \mathcal{H}_0 \cos \theta, \\ \nu_{a'} &= \nu_0 + \frac{3-f}{4\pi} \gamma_n \mathcal{H}_0 \cos \theta, \\ \nu_b &= \nu_0 - \frac{3+f}{4\pi} \gamma_n \mathcal{H}_0 \cos \theta, \\ \nu_{b'} &= \nu_0 + \frac{3+f}{4\pi} \gamma_n \mathcal{H}_0 \cos \theta, \end{aligned} \quad (5.56)$$

где  $(v_0)_{\text{atom}} = 54,873 \text{ МГц}$ ,  $(v_0)_{\text{шт}}$  — измеряемая резонансная частота в молекуле (переход  $\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}$ ). Ионности связей С—Сl некоторых алканов, вычисленных по формуле (5.63) исходя из измеренных частот ЯКР, приведены в табл. 5.5. Индуктивные эффекты четко выражены. Учитывая электроотрицательность, значения ионности, полученные этим способом, удовлетворительно согласуются с кривой Дайли — Тависса (рис. 5.19).

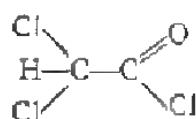
Метод ЯКР можно применять для решения структурных проблем в случае твердых тел. Измерения ЯКР на монокристаллах совместно с изучением эффекта Зеемана дают ценную информацию о симметрии поля в кристалле. Эти данные об элементарной ячейке кристаллической решетки дополняют данные



Рис. 5.20. Спектр ЯКР для ядер  $^{35}\text{Cl}$  дихлорацетилхлорида, показывающий неэквивалентность химических групп [36].

рентгено- и нейтронографических методов. Некоторые структуры кристаллов органических соединений подробно определены при помощи метода ЯКР.

Особенностью метода ЯКР является его чувствительность к химической неэквивалентности центров решетки. Молекулы кристаллов могут иметь различные пространственные конфигурации. Например, спектр ЯКР дихлорацетилхлорида  $\text{CHCl}_2\text{COCl}$  состоит из шести линий (рис. 5.20) [36]. Это указывает на существование шести химически неэквивалентных атомов хлора, для которых градиенты электрического поля несколько различаются. Структурная формула этого соединения:



Две низкочастотные линии соответствуют двум положениям группы  $\text{COCl}$ , а четыре линии, появляющиеся при более высоких частотах, — двум положениям групп  $\text{CHCl}_2$ , отличающимся друг от друга поворотом на  $180^\circ$ , причем каждое дает две резонансные линии на ядрах  $^{35}\text{Cl}$ .

## 5.4. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Общие принципы, рассмотренные в гл. I и II, относятся как к атомной, так и к ядерной спектроскопии. Как показано в разд. 5.1, ядра можно рассматривать как квантовомеханические системы, имеющие дискретные уровни энергии; переходы между двумя уровнями могут сопровождаться испусканием или поглощением гамма-излучения. Ядерная спектроскопия является аналогом атомной спектроскопии, только энергии переходов и соответствующие частоты по величине на 4—6 порядков больше. Ядерная гамма-спектроскопия представляет измерение энергии гамма-излучения, испускаемого, поглощаемого или рассеянного ядрами. Рассмотрение процессов рассеяния и резонансной флуоресценции, проведенное в гл. 2, можно также распространить на ядерные системы.

В отличие от атомной спектроскопии в случае ядер имеет место не только эмиссия электромагнитного излучения ( $\gamma$ -лучей), но и эмиссия электронов, позитронов, нейтронов,  $\alpha$ -частиц и нейтрино. Испускание этих частиц приводит к превращению ядер, т. е. происходят ядерные реакции, в результате которых образуются продукты, отличающиеся по зарядовому и (или) массовому числу от первоначальных ядер. Измеряя энергетический спектр испускаемых частиц, можно получить важную информацию о процессах ядерных превращений.

Измерение энергетических спектров электронов ( $\beta$ -лучей), позитронов,  $\alpha$ -частиц и нейтронов составляет предмет  $\beta$ -,  $\alpha$ - и нейтронной спектроскопии.

Возможность использования ядерной гамма-спектроскопии для изучения химических структур была открыта в 1957 г. Мессбауэром [37], который установил, что, используя гамма-лучи, испускаемые возбужденными (изомерными) ядрами, можно проводить измерения резонансного поглощения ядер точно так же, как в случае атомов. Эта методика основывается на том, что некоторые изомерные ядра в определенных кристаллических решетках при температурах ниже дебаевской испускают почти монохроматическое гамма-излучение. При испускании  $\gamma$ -квантов ядра практически не испытывают отдачи, так что рассеяние энергии очень незначительно.

В общем случае из законов сохранения энергии и импульса при испускании фотона атомом или ядром следует, что последнее должно получать определенный импульс отдачи. Для атомного излучения в области энергии порядка нескольких электрон-вольт эта энергия отдачи составляет  $\sim 10^{-6}$  эВ, так что ее можно пренебречь. Однако в случае ядерного излучения в области энергии гамма-квантов (порядка нескольких кило- или мегаэлектронвольт) энергия отдачи составляет  $\sim 10^{-2}$  эВ. Такая

Таблица 5.4

Постоянные квадрупольного взаимодействия для некоторых соединений в газообразном и твердом состояниях

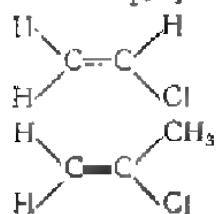
Молекула	Ядро	$\frac{e^2qQ}{\hbar}$ , МГц		Молекула	Ядро	$\frac{e^2qQ}{\hbar}$ , МГц	
		газооб-разное состояние	твердые состояния			газооб-разное состояние	твердое состояние
CH <sub>3</sub> Cl	<sup>35</sup> Cl	-71,74	-68,4	CF <sub>3</sub> I	<sup>127</sup> I	-2143,8	-2069
CF <sub>3</sub> Cl	<sup>35</sup> Cl	-78,05	-77,58	ICl	<sup>127</sup> I	-2930	-3037
CH <sub>3</sub> Br	<sup>79</sup> Br	577,15	529	ICl	<sup>35</sup> Cl	-82,5	-74,4
CF <sub>3</sub> Br	<sup>79</sup> Br	619	604	ICN	<sup>127</sup> I	-2420	-2549
CH <sub>3</sub> I	<sup>127</sup> I	-1929	-1766				

Метод ЯКР также полезен для изучения некоторых π-связей. В гл. 6 будет показано, что, согласно квантовой химии, порядок связи отличается от его классического значения. Классическое описание одинарных, двойных и тройных связей представляет лишь грубое приближение; одинарные связи могут на некоторой степени иметь характер двойных ( $\pi$ ) связей. В случае связей C—Cl в плоских молекул, например согласно Берсону [34], число  $\pi$ -связей равно

$$\pi = \frac{4}{3} \eta \frac{\hbar v_Q}{(e^2qQ)_{\text{атом}}} \quad (5.62)$$

где  $(e^2qQ)_{\text{атом}}$  — постоянная квадрупольного взаимодействия для свободного атома, которую можно определить из микроволновых спектров для газовой фазы (см. гл. 6);  $\eta$  — параметр асимметрии;  $v_Q$  — частота ЯКР данной молекулы.

Частота квадрупольного резонанса зависит от электрического поля вблизи ядра, поэтому, во-видимому, эффекты, вызываемые присутствием донорных или акцепторных заместителей, будут заметно различаться. В случае хлорзамещенных алканов, например, частоты резонанса на ядрах <sup>35</sup>Cl изменяются при замещении атома водорода метильной группой, так как метильная группа имеет электронодонорный характер. При замещении в винилхлориде атома водорода в  $\alpha$ -положении на группу CH<sub>3</sub> с образованием 2-хлорпропана наблюдаются следующие частоты квадрупольного резонанса [35]:



$$v_Q = 33,414 \text{ МГц}$$

$$v_Q = 32,619 \text{ МГц}$$

В этом случае замещение на четвертую группу приводит к увеличению ионности связи C—Cl, т. е. распределение электронного заряда вокруг ядра Cl становится более сферическим, чем в молекуле винилхлорида.

При замещении на группу с электроноакцепторными свойствами наблюдается противоположный эффект:



Следовательно, замещение на атом хлора, который оттягивает электроны, увеличивает резонансную частоту, и ионность связи C—Cl уменьшается по сравнению с винилхлоридом. Указанный эффект более заметен в тетрахлорэтилене



Степень ионности (*J*) связи для таких соединений определяется по формуле

$$J = \frac{(v_Q)_{\text{р-н}}}{(v_Q)_{\text{ат-н}}} - 0,80, \quad (5.63)$$

Таблица 5.5

**Ионность связей C—Cl хлорзамещенных алканов вычисленные по частотам ЯКР на ядрах  $^{35}\text{Cl}$**

Соединение	Нейтральность	Изменение
Винилхлорид	0,19	0
1-Хлорпропен	0,19	0
2-Хлорпропен	0,21	+0,2
цис-Дихлорэтан	0,16	-0,3
Тетрахлорэтан	0,11	-0,8

Для измерения поглощения фактор Дебая — Уоллера должен иметь величину порядка 0,6—0,9, что ограничивает энергию гамма-излучения величиной 150 кэВ. С ростом энергии гамма кванта фактор Дебая — Уоллера быстро уменьшается, и измерение поглощения после прохождения излучения через образец становится затруднительным. Поглощается лишь излучение, которое не связано с отдачей ( $f$ ), а оставшаяся часть ( $1 - f$ ) излучения проходит. В результате требуется измерять слабое поглощение на сильном фоне прошедшего излучения.

Эту трудность можно избежать, если применить метод, в котором измеряется рассеянное излучение [43]. Схема подобного

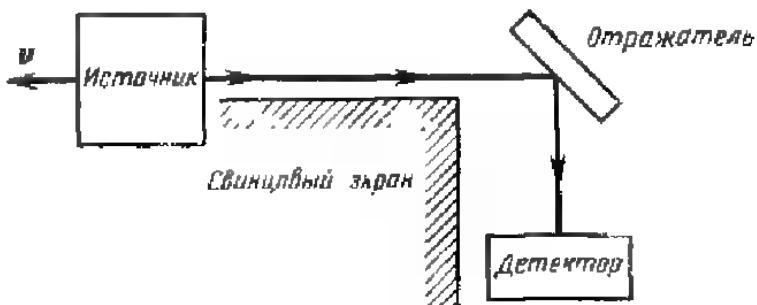


Рис. 5.29. Схема эксперимента по мессбауэровскому рассеянию.

эксперимента приведена на рис. 5.29. Излучение рассеивается в результате механизма релеевского рассеяния (см. гл. 2), а также комптоновского и мессбауэровского рассеяния. Мессбауэровское рассеяние излучения отвечает в основном резонансной флуоресценции, обусловленной переходами между изомерными уровнями. В подобных экспериментах при увеличении энергии фотонов (соответственно при уменьшении фактора Дебая — Уоллера) интенсивность фона растет не столь сильно, как в экспериментах по измерению прошедшего через поглотитель излучения. Интенсивность фона при экспериментах по мессбауэровскому рассеянию определяется в основном релеевским рассеянием, так как комптоновские гамма-кванты имеют более низкую энергию и поэтому могут быть отфильтрованы.

### Экспериментальные методы мессбауэровской спектроскопии

Как было указано, для проведения экспериментов по изучению эффекта Мессбауэра подходящее изомерное ядро должно быть внедрено в источник излучения и изучаемый образец (поглотитель). Чтобы получить возможно более монохроматическое излучение, изомерное ядро должно находиться в определенной кристаллической решетке, при этом температура должна

быть заметно ниже дебаевской. В большинстве случаев удается выбрать такую кристаллическую решетку, дебаевская температура которой настолько высока, что источник можно не охлаждать. Например, для изучения эффекта Мессбауэра на ядрах  $^{119m}\text{Si}$  изотоп внедряют в решетку интерметаллического соединения  $\text{Pd}_2\text{Si}$  [44]. Такой источник дает достаточно монохроматическое излучение, характеризующееся большим фактором Дебая — Уоллера уже при комнатной температуре. Матрица выбирается так, чтобы не было квадрупольного расщепления и чтобы спектр источника состоял из единственной линии с шириной, близкой к теоретически возможной (достигается ширина  $\sim 0,72 \text{ мк/с}$ , теоретическое значение  $0,69 \text{ мк/с}$ ). В общем случае оказывается, что подходящими материалами для матриц являются вещества с частично заполненной зоной проводимости и высокой электроопроводностью. Мессбауэровский изотоп можно вводить в матрицу и в качестве примеси. Таким способом приготавливают  $^{57}\text{Co}$ -источник в платиновой матрице, который примесяется при исследовании эффекта Мессбауэра на  $^{57}\text{Fe}$ . В случаях введения изотона в качестве примеси следует позаботиться о его как можно более равномерном распределении.

Кроме использования радиоактивного распада изотонов, являющихся предшественниками мессбауэровского изотопа (как  $^{57}\text{Co}$  для  $^{57}\text{Fe}$ ), можно непосредственно получать изомерное состояние в ядерных реакциях, бомбардируя материал источника заряженными тяжелыми частицами или нейтронами. Таким способом можно увеличить число мессбауэровских ядер в источнике, но методика усложняется из-за необходимости применения дополнительного ионного или нейтронного источника [45].

Движение поглотителя относительно источника ощущается при помощи механического или электромеханического устройства. Так как энергия поглощаемого кванта линейно зависит от скорости, необходимы устройства с прецизионно контролируемой скоростью. Скорость должна изменяться в пределах  $0,01 - 100 \text{ см/с}$  с точностью до  $\pm 0,001 \text{ мк/с}$ . Такая точность может быть достигнута при использовании электромеханического преобразователя [46], при помощи которого реализуется любая форма движения. Обычно используют два основных типа датчиков модуляторов, показанных на рис. 5.30. В схеме с постоянной скоростью смещение линейно во времени; соответствующая волна имеет треугольный или зубчатый вид. Производная смещения по времени (скорость) постоянна, а ускорение  $d^2x/dt^2 = 0$  (рис. 5.30, а). В схеме с постоянным ускорением задается параболическая форма зависимости смещения от времени; скорость в этом случае линейна во времени, а ускорение постоянно. Стабильность модуляции достигается при помощи

Магнитные уровни возбужденного (изомерного) состояния имеют энергию

$$E_m^* = -\mu_i^* \mathcal{H} m_i; \quad (5.71)$$

звездочкой отмечены параметры возбужденного состояния. Магнитный момент возбужденного, изомерного состояния отличается от магнитного момента основного состояния. В случае ядер  $^{57}\text{Fe}$   $\mu_i = +0,0903$ , а  $\mu_i^* = -0,153$  ядерного магнетона.

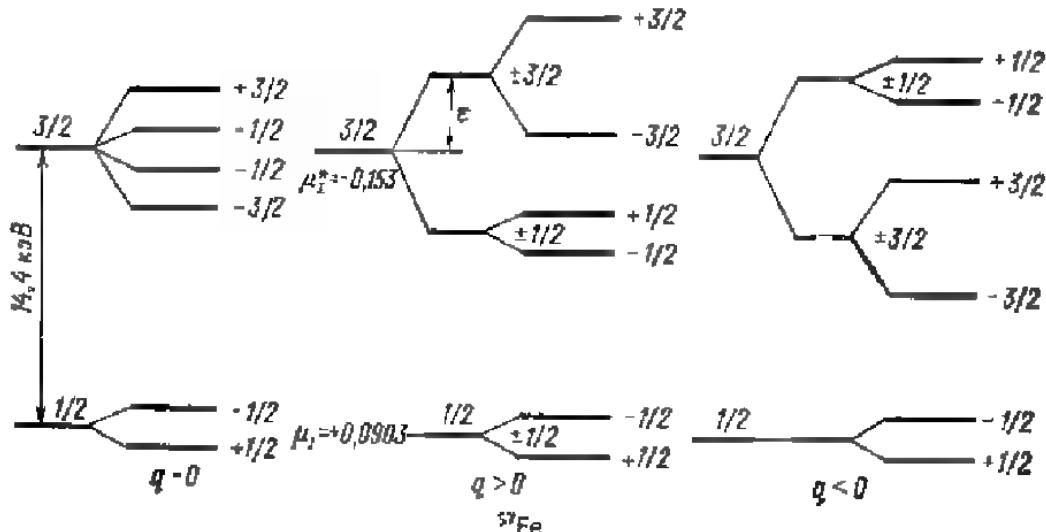


Рис. 5.26 Зеемановское расщепление мессбауэровских уровней для ядра  $^{57}\text{Fe}$  при различных значениях градиента поля  $q$ .

В мессбауэровской спектроскопии наблюдаются переходы между магнитными подуровнями основного и возбужденного состояний. Магнитное расщепление уровней энергии мессбауэровского ядра  $^{57}\text{Fe}$  показано на рис. 5.26 для случаев  $q = 0$ ,  $q > 0$  и  $q < 0$  соответственно [40]. Ясно, что для  $q = 0$  должно наблюдаться шесть линий.

Для примера на рис. 5.27 показан мессбауэровский спектр порошка железа (источник  $^{57}\text{Co}-\text{Pt}$ ). Расщепление линий обусловлено влиянием внутреннего магнитного поля; градиент поля  $q = 0$ , отношение интенсивностей линий  $3:2:1:1:2:3$  при переходах  $+^{3/2} \rightarrow +^{1/2}$ ,  $+^{1/2} \rightarrow -^{1/2}$ ,  $+^{1/2} \rightarrow +^{1/2}$ ,  $-^{1/2} \rightarrow -^{1/2}$ ,  $-^{1/2} \rightarrow +^{1/2}$ ,  $-^{3/2} \rightarrow -^{1/2}$  соответственно. Этот спектр также часто используют в качестве стандартного.

Как показано на рис. 5.27, зеемановское расщепление квадрупольных уровней энергии зависит от знака градиента электрического поля на ядре. Из рассмотренных вероятностей перехода вытекает, что для порошкообразных образцов зеемановское расщепление представляет собой дублет и триплет, как это и изображено на рис. 5.28. Если дублет появляется при бо-

ле высоких энергиях (положительная скорость), то градиент электрического поля считается положительным  $q = V_{zz} > 0$ ; если же дублет появляется при более низких энергиях (отрицательная скорость), то  $q < 0$ . Например, так был определен знак градиента электрического поля на ядре железа в молекуле ферроценена [41].

Из формул (5.69) и (5.70) следует, что эффект Мессбауэра позволяет определить магнитные моменты возбужденных (изомерных) состояний ядер. Для этого достаточно лишь накладывать внешние магнитные поля заданной интенсивности.

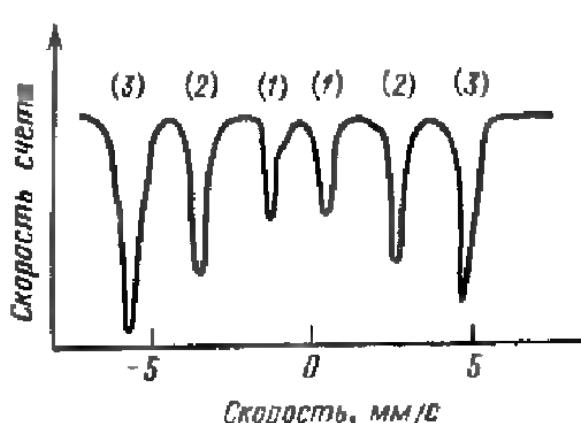


Рис. 5.27. Зеемановское расщепление линий мессбауэровского спектра металлического железа [40].

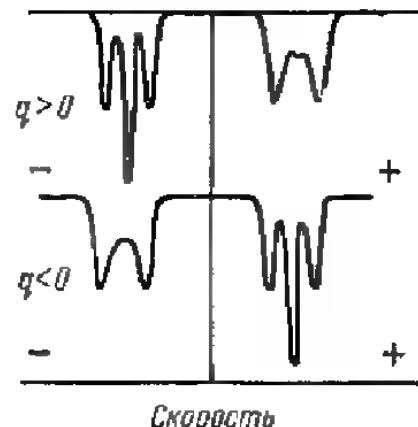


Рис. 5.28. Зависимость зеемановского расщепления от знака градиента электрического поля в ферродиете [41].

Мессбауэровская спектроскопия может использоваться для измерения внутренних магнитных полей. В диамагнитных материалах напряженность таких полей близка к нулю, но в пара-, ферро- и антиферромагнитных материалах внутренние магнитные поля могут достигать значительной силы.

### Метод мессбауэровского рассеяния

Измерение ядерного гамма-резонансного поглощения по схеме, представленной на рис. 5.21, возможно только для ядер и решеток с большими значениями фактора Дебая — Уолтера. При низких температурах величина этого фактора дается выражением [42]

$$f = \exp \left[ -\frac{3E^2}{4Mc^2kT_D} \right]. \quad (5.72)$$

где  $T_D$  — дебаевская температура материала,  $E$  — энергия гамма-кванта.  $M$  — масса мессбауэровского атома

Как было показано в гл. 1, гамильтониан одномерного гармонического осциллятора имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2, \quad (6.1)$$

где  $k$  — силовая постоянная и  $m$  — масса частицы.

Собственные значения энергии осциллятора равны [см. формулу (1.36), гл. 1]

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\nu, \quad (6.2)$$

где  $v$  — целое число ( $0, 1, 2, \dots$ ), называемое колебательным квантовым числом,  $\nu$  — частота колебаний.

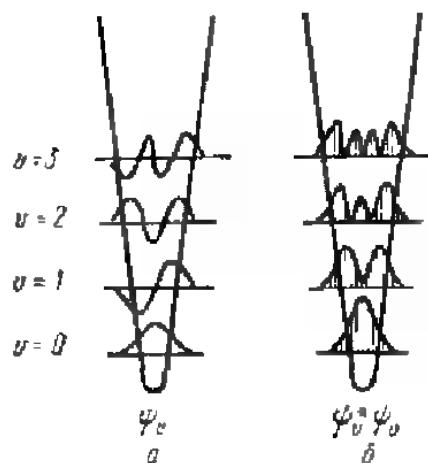


Рис. 6.1. Колебательные состояния гармонического осциллятора.

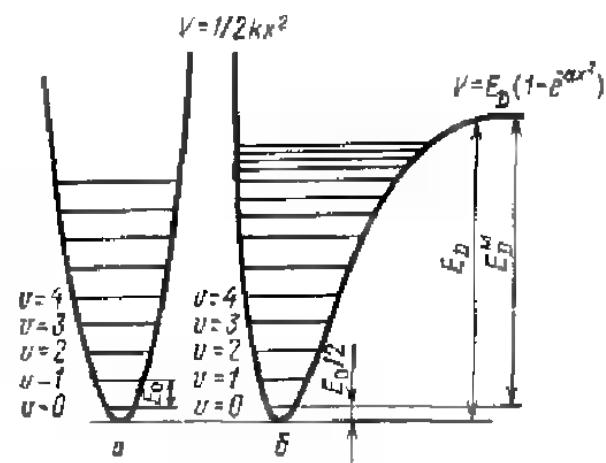


Рис. 6.2. Сопоставление энергетических уровней гармонического (а) и ангармонического (б) осцилляторов.

Соответствующие собственные функции выражаются через полиномы Эрмита [см. формулу (1.37) гл. 1].

Результаты решения колебательной задачи схематически представлены на рис. 6.1. а. На этом рисунке показаны гармонический потенциал  $\frac{1}{2} kx^2$  как функция  $x$ , имеющая вид параболы, и собственные функции различных колебательных уровней. Из формулы (6.2) следует, что молекула имеет колебательную энергию даже при  $v = 0$ , которую называют нулевой энергией системы. Очевидно также, что в гармоническом приближении колебательные уровни расположены на одинаковом расстоянии друг от друга с интервалом, который для простых молекул составляет  $\sim 0,1$  эВ. Такой эквидистантной системе уровней должна соответствовать одиночная линия вблизи  $\sim 3000$  см<sup>-1</sup> в инфракрасной области спектра.

На рис. 6.1, б изображены величины  $\Psi_e^* \Psi_e$ , представляющие вероятность распределения точечной массы, колеблющейся внутри гармонического потенциала.

Конечно, гармоническое приближение является очень грубым — оно не может описать даже диссоциацию двухатомных молекул при больших колебательных энергиях. Потенциальная яма для реальных двухатомных молекул не является бесконечно глубокой, т. е. такой, как показано на рис. 6.1. В качестве более реалистичной аппроксимации Морзе [2] предложил использовать потенциальную функцию следующего вида:

$$V(x) = E_D [1 - \exp(-\alpha x)]^2, \quad (6.3)$$

где  $E_D$  — энергия диссоциации,  $\alpha$  — постоянная, зависящая от параметров молекулы.

Потенциал Морзе изображен на рис. 6.2 для сравнения вместе с гармоническим потенциалом. Движение в потенциале Морзе уже не является гармоническим. Уравнение Шредингера с потенциальной функцией Морзе допускает аналитическое решение. Энергетические уровни теперь расположены не эквидистантно — они сгущаются вблизи энергии диссоциации. Собственные функции также имеют другой вид. Однако низшие колебательные состояния изменяются мало по сравнению с гармоническими. Поправка на ангармоничность становится существенной при больших значениях колебательных квантовых чисел. Уровни энергий в потенциале Морзе (6.3) могут быть представлены в виде

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) E_0 - \beta_0 \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (6.4)$$

где  $E_0$  — колебательная энергия гармонического осциллятора,  $\beta_0$  — постоянная ангармоничности. Очевидно, что между постоянной ангармоничности и энергией диссоциации должна существовать определенная связь. При весьма больших колебательных квантовых числах расстояния между энергетическими уровнями становятся очень небольшими. Кроме того, колебательная энергия должна быть максимальной при диссоциации молекулы. Использование этих условий позволяет оценить соотношение между энергией диссоциации и ангармоничностью [3]:

$$E_D = \frac{E_0^2}{4\beta_0}. \quad (6.5)$$

В действительности измеряют энергию диссоциации, отсчитанную от нулевого уровня (см. рис. 6.2, б), т. е.

$$E_D^u = \frac{E_u^2}{4\beta_0} - \frac{E_0}{2}. \quad (6.6)$$

## Г л а в а 6

# МОЛЕКУЛЫ

Структура молекул интересует химиков-органиков с разных точек зрения — как в связи с получением соединений с заданными свойствами, так и в связи с исследованием их физических свойств. При синтезе и анализе вещества все чаще используют квантовохимические представления. Теперь очень трудно прочитать специальные статьи, например, в области спектроскопии молекул, не познакомившись с принципами квантовой химии.

Конечно, детали расчетов структуры молекул или молекулярных спектров не представляют большого интереса для химиков-экспериментаторов. Однако фундаментальные квантовохимические идеи и результаты, полученные для отдельных систем, очень полезны в повседневной работе. Вот почему в этой главе рассматриваются основные понятия и основные экспериментальные методы, а не сами расчеты и детали экспериментальной техники. Цель данной главы — попытаться показать, как квантовая химия помогает глубже разобраться в структурной органической химии.

Центральной проблемой, конечно, являются химическое строение и реакционная способность молекул, которые определяются их электронным строением. Если бы мы знали, как рассчитать точную волновую функцию любой молекулы, то органический синтез и анализ можно было бы свести к задаче со ставления подходящей программы для ЭВМ. В настоящее время теория далека от такого совершенства — только относительно простые молекулы могут быть исследованы теоретически. Поэтому решающее слово остается за экспериментами и интуицией химиков. Подход к решению данной проблемы обычно основывается на анализе большого числа экспериментальных фактов и аналогий и на развитии своеобразной теоретической идеологии. Мы попытаемся показать, что при таком подходе квантовая химия абсолютно необходима.

## 6.1. ВРАЩЕНИЯ И КОЛББАНИЯ МОЛЕКУЛ

Исследование взаимодействия молекул с электромагнитным полем, как и в случае атомов, позволяет получить исключительно цепочку информации об их строении. С точки зрения

квантовой химии молекулы характеризуются определенным набором энергетических уровней, соответствующими различным видам движения — движению электрификов, колебательному, вращательному и цирекционному движению молекулы как целого. Электромагнитное поле может индуцировать электрические и магнитные дипольные переходы между энергетическими уровнями (см. гл. 1), в результате которых происходит поглощение или испускание излучения. Экспериментальное наблюдение спектров поглощения или испускания позволяет получить важные сведения о строении молекул. Например, анализ спектров молекул в микроволновой области дает возможность определить валентные углы и длины связей большого числа молекул. При помощи инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния — разработанной недавно спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения можно очень точно исследовать строение многих сложных органических молекул и даже полимеров.

Спектры молекул нельзя интерпретировать без привлечения квантовохимических концепций. Основной используемый здесь принцип такой же, как и в атомной спектроскопии: для каждого вида изучаемого движения следует построить соответствующий гамильтониан и решить уравнение Шредингера, чтобы найти собственные значения энергии или моментов импульса и собственные функции. В результате можно было бы получить набор энергетических уровней данной системы. Вероятности переходов между уровнями в принципе также можно вычислить с помощью теории излучения, кратко описанной в гл. 1. Для простых видов движения: вращения молекулы как целого и для колебаний — найти решение уравнения Шредингера и вычислить вероятности перехода сравнительно легко. Поможение падает при рассмотрении электронов молекулы из-за большого их числа. Уравнение Шредингера для электронов точно вообще решить нельзя. Поэтому используют приближения и проводят множество вычислений при помощи ЭВМ. Поскольку многие сложные молекулы обладают свойствами симметрии, расчеты в большинстве своем облегчаются при применении методов теории групп [1].

### Колебания молекул

Хорошей моделью для описания колебательного движения молекул является гармонический осциллятор, представляющий точечные массы, связанные идеальной пружиной. Упругая сила, действующая на точечную массу, вызывает гармонические колебания с частотами, зависящими от массы и упругой силы.

Как и при рассмотрении электрических переходов в атоме (гл. 2), можно показать, что правила отбора для дипольных переходов между вращательными уровнями молекулы требуют выполнения условия

$$\Delta J_r = \pm 1.$$

Волновое число перехода  $E'' \rightarrow E'$ , следовательно, равно

$$\tilde{\nu}_{J''_r J'_r} = \frac{E' - E''}{hc} = 2B(J'_r + 1). \quad (6.18)$$

Из выражения (6.18) следует, что вращательные уровни жесткой молекулы расположены эквидистантно с интервалом  $2B$  (в единицах волновых чисел). Соответствующие частоты переходов у большинства молекул находятся в микроволновой области спектра. Практически такие эквидистантные спектры никогда не наблюдаются, поскольку в действительности молекулы не являются жесткими. Из-за действия центробежных сил, возникающих при вращении, длины связей  $r_0$  и соответственно моменты инерции  $\Theta$  возрастают с увеличением вращательной энергии. Этот эффект приводит к тому, что вращательная энергия уменьшается с ростом квантовых чисел.

В результате учета центробежного растяжения связи в выражении для вращательных уровней энергии появляется небольшой поправочный член, так что [9]

$$E_{J_r} = hc [BJ_r(J_r + 1) - D_r J_r^2 (J_r + 1)^2], \quad (6.19)$$

где  $D_r$  — постоянная центробежного растяжения, которая для двухатомных молекул равна

$$D_r = \frac{2B^3}{\pi v_0^2}. \quad (6.20)$$

В формуле (6.20)  $v_0$  — частота фундаментальных колебаний молекулы.

Выражение для волнового числа перехода  $J'' \rightarrow J'$  теперь принимает вид

$$\tilde{\nu} = 2B(J'' + 1) - 4D_r(J'' + 1)^2. \quad (6.21)$$

### Вращательно-колебательные состояния

Реальные молекулы одновременно вращаются и совершают колебания. Поэтому вращательные и колебательные уровни энергии молекулы являются комбинированными. Поскольку расстояния между низшими колебательными уровнями энергии намного больше, чем между низшими вращательными уров-

нями, вращением можно рассматривать как возмущение колебательного движения. Схема уровней энергии метана для двух колебательных состояний с  $v = 0$  и  $v = 1$ , возмущенных вращением, показана на рис. 6.5.

Переходы между этими уровнями определяются дипольными моментами перехода. Правила отбора зависят от

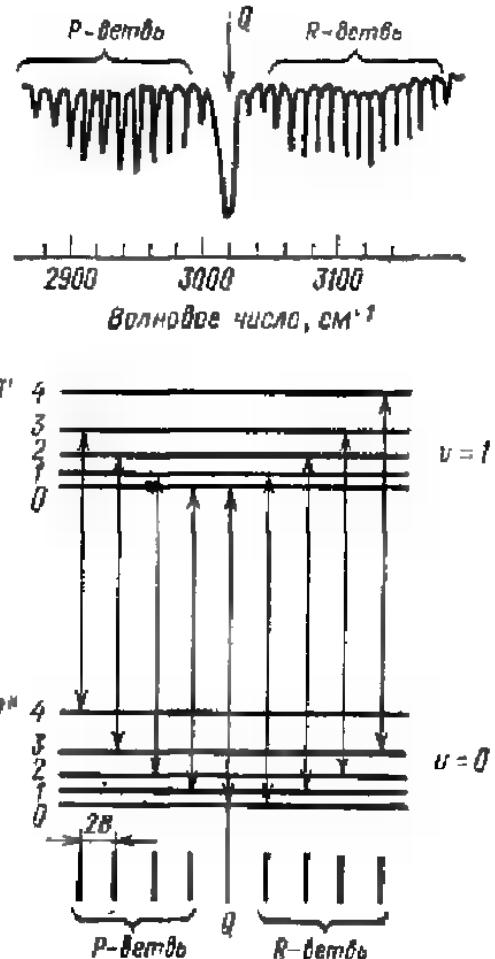


Рис. 6.5 Типичные колебательно-вращательные переходы, объясняющие реальный ИК-спектр метана.

того, ■ каком направлении — параллельном или перпендикулярном оси симметрии молекулы — изменяется электрический дипольный момент.

Для параллельных переходов правила отбора следующие [10]:

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J_r = \pm 1. \quad (6.22)$$

Перпендикулярные переходы возможны при условии, что [10]

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J_r = 0, \pm 1. \quad (6.23)$$

Переходы с  $\Delta J_r = 0$  обычно приводят к появлению в спектре плохо разрешенной широкой полосы, называемой *Q-ветвью*. Переходам с  $\Delta v = 1, \Delta J_r = 1$  в спектре соответствует набор линий,

всех перечисленных полос. С помощью специальных усовершенствований микроволновый спектрометр удается приспособить для работы в области субмиллиметровых волн (в дальней инфракрасной области спектра).

Применение мазеров позволяет также наблюдать микроволновые спектры испускания. При комнатной температуре молекулярный пучок состоит из молекул, вращательные уровни которых распределены в соответствии со статистикой Больцмана. С помощью электрических полей подходящей симметрии

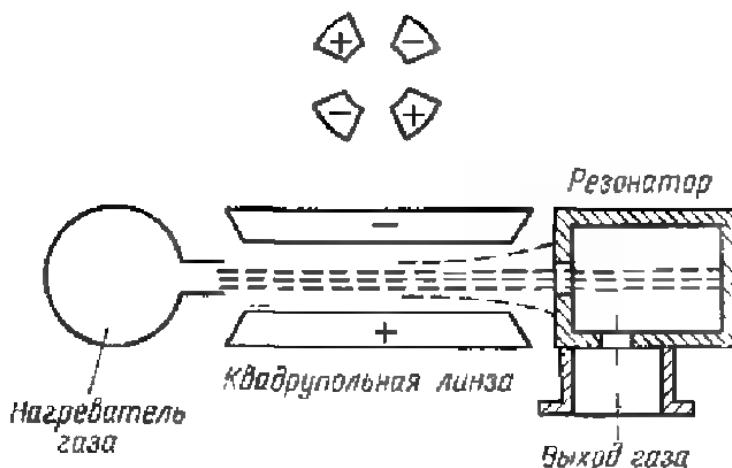


Рис. 6.10. Схема эмиссионного микроволнового спектрометра (мазера).

можно разделить молекулы, находящиеся в основном и возбужденных вращательных состояниях. Тем самым молекулярный пучок удается обогатить молекулами, вращательные состояния которых отвечают высшим квантовым числам. При взаимодействии этого обогащенного пучка с электромагнитным излучением происходит поглощение микроволнового кванта энергии и переход возбужденных молекул в основное состояние. Упрощенная схема такого прибора показана на рис. 6.10 [18]. Молекулярный пучок, проpusкаемый через электростатическую четырехполюсную линзу, обогащается молекулами, находящимися в высших вращательных энергетических состояниях. Пучок входит в резонатор, возбуждаемый микроволновым излучением. Микроволновое поле инициирует переходы, в результате которых происходит испускание квантов, соответствующих разности энергетических уровней.

Хотя техническое оснащение приборов для эмиссионной спектроскопии, использующей действие мазера, довольно сложное, ее преимущества перед абсорбционной спектроскопией огромны. Ширина линий газообразных мазеров составляет по порядку величины несколько герц. Это означает, что можно достичь относительного разрешения в несколько долей  $10^{-12}$ .

## Определение дипольных моментов молекул

Микроволновая спектроскопия очень удобна для определения дипольных моментов молекул. В соответствии с вычислениями, врачательно-колебательные уровни молекул имеют  $m_J$ -кратное вырождение ( $m_J = 2J + 1$  — магнитное квантовое число). Это вырождение снимается в сильном электрическом или магнитном поле. Взаимодействие электрического дипольного момента молекулы с электрическим полем приводит к расщеплению вращательных уровней энергии на  $2J + 1$  подуровней, расстояния между которыми равны

$$E_d = \mu_d \mathcal{E}_0 m_J,$$

где  $\mu_d$  — электрический дипольный момент молекулы,  $\mathcal{E}_0$  — напряженность электрического поля.

Следовательно, линии вращательно-колебательного спектра оказываются расщепленными (эффект Штарка). По расстоянию между этими линиями нетрудно вычислить дипольный момент  $\mu_d$  молекулы. Аналогично, если молекула обладает результатирующими магнитным дипольным моментом  $\mu_m$ , энергия ее взаимодействия с однородным магнитным полем  $\mathcal{H}_0$  равна

$$E_m = \mu_m \mathcal{H}_0 m_J,$$

Поскольку электрические дипольные моменты органических молекул обычно намного большие магнитных дипольных моментов, для наблюдения эффекта Штарка необходимы электрические поля порядка 100 В/см, в то время как для зеемановского расщепления необходимы магнитные поля с напряженностью  $\sim 10^3$  Гс.

Формула для вычисления наблюдаемых частот переходов в присутствии внешних полей довольно сложная [19]. В качестве примера мы рассмотрим специальный случай, когда  $J_z = 0$ . Частоты переходов в постоянном внешнем электрическом поле  $\mathcal{E}_0$  равны

$$\nu = 2B + \frac{4\mu_d^2 \mathcal{E}_0^2}{15Bh^2}, \quad (6.37)$$

где  $\mu_d$  — электрический дипольный момент молекулы,  $B$  — вращательная постоянная.

Согласно выражению (6.37), в данном простом случае расщепление Штарка пропорционально  $\mathcal{E}_0^2$ . Таким образом, из графика зависимости величины расщепления от  $\mathcal{E}_0^2$  нетрудно определить дипольный момент молекулы. Аналогично можно поступать и в более общих случаях, когда  $K \neq 0$ .

изменяется, а частота рассеянного излучения будет такая же, как и падающего, т. е.  $\nu_0$ . Это так называемое классическое, или релеевское, рассеяние. В случае неупругого взаимодействия между квантами излучения и молекулой будет происходить обмен энергией. Если при этом молекула поглощает квант энергии, частота рассеянного излучения будет меньше падающего. Соответственно в спектре появляются линии с волновым числом  $\bar{\nu}_1$ , меньшим волнового числа падающего излучения ( $\bar{\nu}_0$ ). Смещение

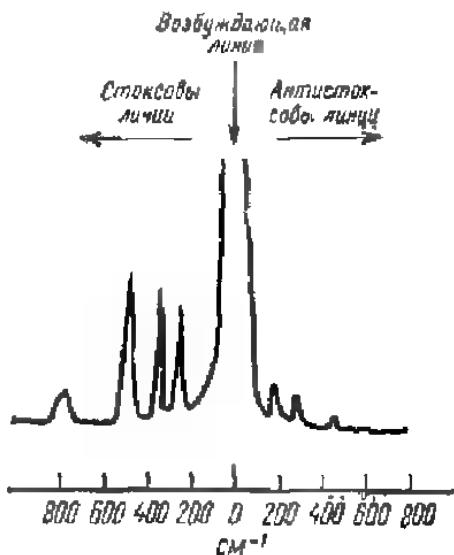


Рис. 6.16. Стоксовые и антистоксовые линии в спектре КР четырехвалентного углерода.

$\bar{\nu}_1$  определяется разностью уровней энергии конечного и исходного состояния молекулы, т. е.

$$\bar{\nu}_{01} = \frac{E_1 - E_0}{\hbar c}.$$

Это так называемое раман-смещение; в советской научной литературе оно известно как смещение комбинационного рассеяния. Линии в спектре КР, отвечающие частотам, меньшим частоты падающего излучения, называют стоксовыми [30].

Когда в результате взаимодействия молекула испускает квант, энергия рассеянного излучения увеличивается и в спектре появляются линии, смещенные в сторону больших волновых чисел. Такие линии называют антистоксовыми (рис. 6.16).

Поскольку число молекул, находящихся в основном колебательном состоянии, значительно превышает число молекул в возбужденных состояниях, интенсивность стоксовых линий намного выше интенсивности антистоксовых линий. Отношение интенсивностей определяется статистикой Больцмана:

$$\frac{\text{интенсивность антистоксовых линий}}{\text{интенсивность стоксовых линий}} = \left[ \frac{\nu_0 + \nu_i}{\nu_0 - \nu_i} \right]^2 \exp\left(-\frac{\hbar\nu_i}{kT}\right). \quad (6.40)$$

Согласно выражению (6.40), интенсивность линий в спектре КР, называемых просто линиями КР, будет тем выше, чем большее частота падающего излучения.

Квантовая теория комбинационного рассеяния довольно сложна [31], и поэтому здесь будут рассмотрены только ее основные положения. Обмен энергией между световыми квантами и молекулой, совершающей колебательно-вращательное движение, связан со свойством поляризуемости молекулы. Поляризуемость  $\alpha$  молекулы определяется дипольным моментом  $\mu$ , индуцированным электрическим полем  $\mathcal{E}$  электромагнитного излучения

$$\mu = a\mathcal{E}, \quad (6.41)$$

где  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ , а  $\mu$  — индуцированный дипольный момент системы. При изменениях во времени индуцированного дипольного момента происходит испусжение или поглощение электромагнитного излучения. Таким образом, различие между явлениями в комбинационном рассеянии и в инфракрасной спектроскопии состоит в том, что в первом случае переходы обусловлены индуцированными (мгновенными) дипольными моментами (или поляризуемостями), а во втором — постоянными дипольными моментами. Конечно, и правила отбора в спектроскопии КР совсем другие. При помощи почти таких же аргументов, как и в случае инфракрасных спектров, можно показать, что критерием активности переходов в комбинационном рассеянии является выполнение условия

$$\left( \frac{d\alpha}{dx} \right)_{x=0} \neq 0.$$

Чтобы отчетливо представить себе изменение поляризуемости в процессе колебания, рассмотрим симметричную линейную молекулу АВА с ковалентными связями, например  $\text{CO}_2$ , к которой мы уже обращались раньше при обсуждении активности переходов в ИК-спектре. При симметричном валентном колебании электронная плотность данной молекулы изменяется периодически: увеличивается или уменьшается. Постоянный дипольный момент системы в процессе таких колебаний, очевидно, не изменяет своей величины, т. е.  $(d\mu/dx)_0 = 0$ . Однако поляризуемость изменяется:  $(d\alpha/dx)_0 \neq 0$ . Поэтому рассматриваемое колебание активно в спектре КР и не активно в ИК-спектре. В случае антисимметричного валентного колебания, наоборот,  $(d\mu/dx)_0 \neq 0$  и  $(d\alpha/dx)_0 = 0$ , так что данное колебание активно в ИК-спектре и не активно в спектре КР.

Как следует даже из этой очень упрощенной картины, методы ИК-спектроскопии и спектроскопии КР могут дополнять друг друга при исследовании вращательно-колебательных

Из аналогичных комбинаций  $p$ -функций строятся МО (см. рис. 6.21)

$$2\pi_u = 2p_{11} + 2p_{12},$$

$$2\pi_g = 2p_{11} - 2p_{12}.$$

Поскольку в соответствии с принципом Паули полная волновая функция должна удовлетворять требованию антисимметрии (см. гл. 3), спиновая часть молекулярных  $g$ -орбиталей должна быть антисимметричной (антипараллельные спины), а спиновая часть  $u$ -орбиталей — симметричной (параллельные спины). Следовательно, из локализованных собственных атомных функций  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  можно построить, вообще говоря, следующие молекулярные орбитали:

$$\begin{aligned}\Psi_u &= N(\varphi_1 + \varphi_2)(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1), \\ \Psi_g &= N'(\varphi_1 - \varphi_2)(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1),\end{aligned}\quad (6.46)$$

где  $N$  и  $N'$  — нормировочные множители и  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — спиновые функции электронов 1 и 2.

Спиновые состояния, отвечающие  $g$  и  $u$ -орбиталям, также изображены на рис. 6.21 для некоторых простейших случаев.

С помощью описаний выше упрощенной картины молекулярных орбиталей можно исследовать устойчивость гомоядерных двухатомных молекул, зная электронную конфигурацию основных состояний образующих их атомов. Согласно классическому определению, валентность представляется числом эффективных связей, которое равно разности числа связывающих и разрывающих пар электронов.

Очевидно, что даже в этих очень простых системах — гомоядерных двухатомных молекулах — симметрия волновых функций играет существенную роль при рассмотрении проблемы химической связи.

### Метод валентных связей (метод ВС)

Во многих случаях удобнее вместо атомных волновых функций рассматривать электронные пары молекул, конструируя молекулярную волновую функцию через волновые функции электронных пар. Соответствующий метод построения волновой функции молекулы представляет собой развитие работы Гайтлера и Лондона по расчету молекулы водорода. В рамках одинакового выше метода МО можно построить следующую МО молекулы водорода:

$$\Psi_{MO} = \frac{1}{2+2\mathcal{P}}(s_{11}s_{12} + s_{11}s_{22} + s_{21}s_{12} + s_{21}s_{22}), \quad (6.47)$$

где первый индекс у атомной функции нумерует ядра, а второй — электроны,  $\mathcal{P}$  — интеграл перекрывания. В выражени

(6.47) члены  $s_{11}s_{12}$  и  $s_{21}s_{22}$  — вероятности распределения электронной плотности вблизи ядер 1 и 2 соответственно. Это так называемые «ионные» компоненты молекулярной орбитали, поскольку они соответствуют следующим химическим структурам:



Члены  $s_{11}s_{22}$  и  $s_{21}s_{12}$  — «ковалентные» компоненты волновой функции; они представляют такие структуры, в которых электроны принадлежат обоим ядрам одновременно.

Поскольку известно, что молекула  $\text{H}_2$  диссоциирует на атомы  $\text{H}$ , а не на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{H}^-$ , представляется разумным опустить ионные компоненты в молекулярной волновой функции; по крайней мере их весовой вклад в МО должен быть уменьшен. Волновая функция, содержащая только ковалентные компоненты, называется функцией Гайтлера — Лондона (ГЛ). Для молекулы  $\text{H}_2$  функции Гайтлера — Лондона имеют вид

$$\Psi_{\text{ГЛ}} = N(s_{11}s_{22} + s_{21}s_{12}),$$

$$\bar{\Psi}_{\text{ГЛ}} = N'(s_{11}s_{22} - s_{21}s_{12}),$$

где  $N$  и  $N'$  — нормировочные множители

При использовании этих волновых функций энергия, отвечающая функции  $\Psi_{\text{ГЛ}}$ , выражается следующим образом:

$$E = \frac{\mathcal{Y} + \mathcal{X}}{1 + \mathcal{S}},$$

где

$$\mathcal{Y} = \langle s_{11}s_{22} | \hat{H} | s_{11}s_{22} \rangle$$

— Кутоновский интеграл, который представляет энергию молекулы водорода без учета обменного взаимодействия, а

$$\mathcal{X} = \langle s_{11}s_{22} | \hat{H} | s_{21}s_{12} \rangle$$

— обменный интеграл.

Обычно следует учитывать ковалентную и ионную компоненты. Если  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  — электронные волновые функции, локализованные на атомах A и B, волновая функция связи имеет вид

$$\Psi = \lambda_A \varphi_A + \lambda_B \varphi_B. \quad (6.48)$$

Коэффициенты  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$  удовлетворяют следующему условию:

$$\lambda_A^2 + \lambda_B^2 + 2\lambda_A\lambda_B\mathcal{S} = 1, \quad (6.49)$$

где  $\mathcal{S}$  — интеграл перекрывания.

Чтобы получить величину результирующего заряда на атоме  $r$ , следует из положительного заряда кора (атома без  $\pi$ -электронов) вычесть отрицательный заряд электронной плотности:

$$e_r = e_r^{(c)} - \rho_r. \quad (6.62)$$

В выражении (6.62)  $e_r$  — электрический заряд на атоме  $r$ ;  $e_r^{(c)}$  — заряд кора, величина которого обычно равна ( $+e$ ).

На молекулярных диаграммах электронные плотности указывают цифрами при положениях атомов. Например, плотность  $\pi$ -электронов для всех атомов углерода в молекуле бензола равна 1. Действительно, согласно (6.58), коэффициенты в выражениях для молекулярных орбиталей этой молекулы имеют значения

$$\begin{aligned} \lambda_{11} &= \frac{1}{\sqrt{6}}, & \lambda_{13} &= \frac{1}{\sqrt{6}}, & \lambda_{31} &= 0, \\ \lambda_{21} &= \frac{2}{\sqrt{12}}, & \lambda_{23} &= \frac{-1}{\sqrt{12}}, & \lambda_{33} &= \frac{1}{\sqrt{4}}. \end{aligned}$$

Как отмечалось выше, на каждой из трех связывающих орбиталей в молекуле бензола находятся по два  $\pi$ -электрона ( $n_i = 2$ ) (рис. 6.27). Поэтому для электронных плотностей  $\rho_1$  и  $\rho_2$  получаем

$$\begin{aligned} \rho_1 &= 2 \left[ \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \right)^2 + \left( \frac{2}{\sqrt{12}} \right)^2 \right] = 1, \\ \rho_3 &= 2 \left[ \left( \frac{1}{\sqrt{6}} \right)^2 + \left( \frac{-1}{\sqrt{12}} \right)^2 + \left( \frac{1}{\sqrt{4}} \right)^2 \right] = 1. \end{aligned}$$

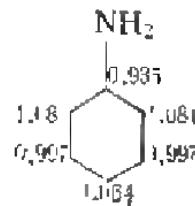
Подобным образом можно убедиться, что значения  $\rho$  для остальных атомов также равны единице, т. е.

$$\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = \rho_5 = \rho_6 = 1.$$

Из этого следует, что результирующий заряд на атомах углерода в молекуле бензола равен нулю, т. е.  $\pi$ -электроны равномерно распределены по всей молекуле. Аналогичные вычисления  $\rho$  для бутадиена приводят к такому же результату: электронная плотность равна единице для всех атомов углерода.

Конечно, в замещенных молекулах можно ожидать иного распределения электронной плотности.

Например, анилин имеет следующие значения электронной плотности [43]:



Замещение атома водорода на группу  $\text{NH}_2$  не приводит к существенному перераспределению плотности  $\pi$ -электронов. Результирующие заряды на атомах углерода в *ортого*- и *пара*-положениях становятся отрицательными, а в *мета*-положении — положительными (поскольку положительный заряд углеродного остова равен  $+e$ ). Более общее определение понятия «распределение заряда» приведено в разд. 6.5.

### Порядок связи

В квантовой химии порядок связи не обязательно является целой величиной, как в классической химии. Согласно теории МО,  $\pi$ -электроны делокализованы по всей молекуле, поэтому вклад в образование  $\pi$ -связи между любой парой атомов вносят электроны всех заполненных молекулярных орбиталей. На языке теории резонанса данное утверждение означает, что молекулу с кратными связями нельзя описать при помощи только одной структурной формулы, а следует учитывать разные резонансные структуры. В этом мы уже могли убедиться ранее на примере молекулы бутадиена с тремя резонансными структурами, характеризуемыми разным расположением двойных связей.

Порядок связи в теории МО определяют следующим образом. Молекулярная орбиталь ( $i$ ) сопряженной системы из  $N$  атомов имеет вид

$$\Phi_i = \sum_{k=1}^N \lambda_{ik} \phi_k$$

Вклад каждого электрона этой орбитали в образование связи между атомами  $r$  и  $s$  равен

$$p_{rs}^{(i)} = \lambda_{ir} \lambda_{is},$$

где  $r$  и  $s$  — соседние атомы.

Полный порядок связи, обусловленный всеми  $\pi$ -электронами молекулы, представляет сумму

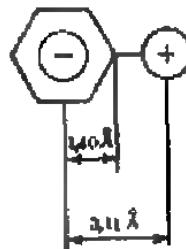
$$p_{rs} = \sum_{i=1}^m n_i \lambda_{ir} \lambda_{is}, \quad (6.63)$$

где  $m$  — общее число орбиталей,  $n_i$  — число электронов, занимающих орбиталь  $i$ . Величина  $p_{rs}$  — порядок связи для  $\pi$ -электронов. Поскольку порядок связи для  $\sigma$ -электронов равен 1, полный порядок кратной  $\sigma$ — $\pi$ -связи определяется выражением

$$p_{rs} = 1 + \sum_{i=1}^m n_i \lambda_{ir} \lambda_{is}. \quad (6.64)$$

Как видно из формулы (6.64), для вычисления порядков связи необходимо знать коэффициенты  $\lambda_{ik}$  в выражениях для

заряда — в середине бензольного кольца. Схематически такой диполь можно изобразить так:



Эффективный заряд данного диполя равен разности между значениями 2,000 и 1,845, составляющей 0,155. Мезомерный дипольный момент этой молекулы (в дебаях) равен [48]

$$\mu_{\pi} = 4,803 e_{\text{eff}} r_{\text{eff}}, \quad (6.77)$$

где расстояние  $r_{\text{eff}}$  выражено в ангстремах, а заряд  $e_{\text{eff}}$  — в относительных единицах, приведенных на молекулярных диаграммах. Множитель 4,803 является размерным фактором. Подстановка соответствующих значений  $r_{\text{eff}}$  и  $e_{\text{eff}}$  в (6.77) дает для  $\mu_{\pi}$  хлорбензола значение 2,3 Д. Данный расчет можно уточнить, если при введении заместителя принять во внимание изменение не только кулоновских, но и обменных интегралов. Соответствующие вычисления приводят к равному 0,67 Д значению мезомерного дипольного момента хлорбензола, которое очень близко к экспериментальной величине (0,43 Д) [49].

Отметим, что, хотя теория MO дает качественно правильную картину распределения электронной плотности в молекулах, количественное соответствие между рассчитанными и экспериментальными дипольными моментами обычно недостаточно хорошее.

*Дипольные моменты σ-связи* определяются ионными составляющими волновой функции связи. Молекулярные орбитали двухатомной молекулы, как указывалось выше, обычно включают ионную и ковалентную составляющие. Произвольную молекулярную орбиталь можно представить в виде комбинации атомных функций

$$\Phi = \lambda_A \Phi_A + \lambda_B \Phi_B,$$

Коэффициенты  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$  удовлетворяют следующему условию:

$$\lambda_A^2 + \lambda_B^2 + 2\lambda_A\lambda_B\varphi = 1,$$

где  $\varphi$  — интеграл перекрывания.

Для характеристики ионности связи Малликен [50] ввел величину, называемую зарядом связи:

$$f = \lambda_A^2 - \lambda_B^2. \quad (6.78)$$

С учетом (6.78) дипольный момент  $\sigma$ -связи можно записать в виде

$$\mu_{\sigma} = feR + 4e\lambda_A \lambda_B r_{AB}, \quad (6.79)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $R$  — длина связи и  $r_{AB}$  определяется соотношением

$$r_{AB} = \int r \Phi_A \Phi_B dV,$$

которое характеризует размеры области перекрывания электронных плотностей. Первый член в (6.79) — вклад ионной структуры ■ момент  $\sigma$ -связи, а второй член — момент перекрывания, обусловленный «размазанной» по всей области перекрывания электронной плотностью.

Результирующий  $\sigma$ -дипольный момент сложной молекулы находят путем векторного сложения моментов отдельных  $\sigma$ -связей, вычисленных по формуле (6.79).

*Дипольные моменты свободной пары* вычисляют, рассматривая гибридизацию несвязывающих электронных пар. Если в гибридизации участвуют  $s$ - и  $p$ -орбитали, то гибридную АО можно представить следующим образом:

$$\Phi_i = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} (s_i + \lambda p_i), \quad (6.80)$$

где  $\lambda$  характеризует степень смешения  $p$ -орбитали с  $s$ -орбиталью. Так, для  $sp$ -гибридизованной связи  $\lambda = 1$ , для  $sp^2$ -связи  $\lambda = \sqrt{2}$  ■ для  $sp^3$ -связи  $\lambda = \sqrt{3}$ .

Дипольный момент свободной пары, которая занимает несвязывающую МО, построенную из АО (6.80), можно выразить ■ виде

$$\mu_{ip} = \frac{4e}{1+\lambda^2} r_{sp}, \quad (6.81)$$

где  $r_{sp}$  характеризует размер области перекрывания атомных орбиталей. Величина  $r_{sp}$  для атома углерода составляет 0.47 Å. Соответственно дипольные моменты свободной пары атома углерода, отвечающие разным гибридным орбитальным, равны [53]

$$\mu_{ip}(sp) = 4,5D,$$

$$\mu_{ip}(sp^2) = 4,2D,$$

$$\mu_{ip}(sp^3) = 3,9D.$$

Для негибридизованных орбиталей дипольный момент свободной пары равен нулю.

Проведенный выше анализ составляющих дипольных моментов является качественным. Для количественного рассмотрения

$\pi$ -электронам возникает так называемое отрицательное диамагнитное экранирование. Внутри бензольного кольца, как показывает рис. 6.35, локальное магнитное поле тока  $\pi$ -электронов (кольцевого тока) направлено противоположно полю  $\mathcal{H}_0$ .

Смещение резонансной линии в спектре ЯМР, обусловленное диамагнитным экранированием электронного облака, называют химическим сдвигом. Направление сдвига определяется относительным положением ядра, а его величина — степенью экранирования. При положительном диамагнитном экранировании для резонансной частоты имеет место условие

$$\omega = \gamma (\mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_I), \quad (6.84)$$

т. е.

$$\nu = \nu_0 - \delta\nu,$$

где частота  $\nu_0 = (\gamma/2\pi)\mathcal{H}_0$  зависит только от свойств ядра и внешнего поля  $\mathcal{H}_0$  и  $\delta\nu$  — химический сдвиг, который в данном случае имеет отрицательное значение.

При отрицательном диамагнитном экранировании

$$\nu = \nu_0 + \delta\nu, \quad (6.85)$$

т. е. химический сдвиг положителен.

Спектры ЯМР можно наблюдать, либо развертывая частоту при постоянном магнитном поле  $\mathcal{H}_0$ , либо развертывая поле  $\mathcal{H}$  при постоянной частоте  $\nu_0$ . В первом случае спектральные линии, отвечающие положительному диамагнитному экранированию, появляются при более высоких значениях полей, чем при отрицательном экранировании.

Химический сдвиг условно выражают в миллионных долях (м. д.), определяемых как

$$\delta = -\frac{\delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6 = -\frac{\delta\%}{\mathcal{H}_0} \cdot 10^6. \quad (6.86)$$

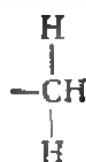
Практически химический сдвиг измеряют по отношению к стандартной линии, характеризуемой большим положительным диамагнитным экранированием. В качестве калибровочного соединения используют почти исключительно тетраметилсилан  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . По отношению к  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  химический сдвиг выражают следующим образом:

$$\tau = 10 - \delta. \quad (6.87)$$

При разрешающей силе прибора  $10^{-9}$  величину  $\tau$  можно измерить с точностью до 0,1 %.

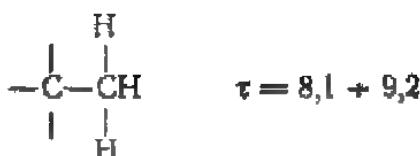
Большинство выпускаемых промышленностью ЯМР-спектрометров снабжено шкалами, заранее калиброванными в значениях  $\tau$ .

Очень важным свойством химического сдвига является его чувствительность к электронному окружению, находящемуся на расстоянии двух-трех  $\sigma$ -связей. Так, химические сдвиги протонов метильной группы [55]

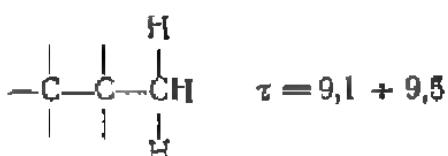


находятся в интервале  $\tau = 5,4 \div 9,5$  в зависимости от положения протона. Поскольку спектры ЯМР высокого разрешения измеряют только в растворе, вращение метильной группы приводит к тому, что три протона оказываются эквивалентными (т. е. локальное магнитное поле усредняется).

Интервал химических сдвигов протонов группы



уменьшается при введении еще одного атома углерода

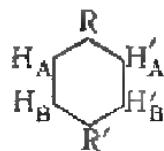


Это означает, что взаимодействие другого атома с  $\gamma$ -углеродом влияет на магнитное экранирование через четыре  $\sigma$ -связи. Схема интервалов химических сдвигов протонов некоторых химических групп приведена на рис. 6.36. Высокая чувствительность метода ЯМР открывает большие возможности для исследования алифатических соединений главным образом путем измерения химических сдвигов протонов.

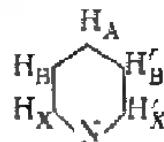
Так как ядро обычного атома углерода  $^{12}\text{C}$  не обладает магнитным моментом, он не активен в спектрах ЯМР. Однако изотоп  $^{13}\text{C}$  является парамагнитным, причем его естественное содержание (1,2%) в большинстве случаев достаточно для обнаружения. Следовательно, можно получить спектр ЯМР углерода  $^{13}\text{C}$ , интервал частот которого расположен совсем в другой области — поэтому не возмущает спектр магнитного резонанса протона.

Очень важную информацию можно извлечь из измерения химического сдвига протона в ароматических соединениях, обусловленного током  $\pi$ -электронов, который наводит поляризующее поле  $\mathcal{H}_0$ . Для иллюстрации рассмотрим влияние заместителей на химический сдвиг кольцевого протона в бензоле. Как

Четыре химически эквивалентных кольцевых протона этих молекул не являются магнитно-эквивалентными. Так как здесь спин-спиновое взаимодействие сильное, молекулу относят к типу АА'ВВ', если заместители не содержат парамагнитные ядра



Из анализа спектра протонного резонанса *пиридина* [61] было установлено, что *орто*- и *мета*-протоны магнитно-неэквивалентны. Эту молекулу относят к типу АВВ'ХХ'. Схема расположения месток протонов имеет вид



Ядро  $^{14}\text{N}$  является парамагнитным, но обладает сравнительно большим квадрупольным моментом, который ослабляет спин-спиновое взаимодействие между кольцевыми протонами. Влияние азота на спектр проявляется в уширении линий  $\text{H}_X$ .

### Подавление спин-спинового взаимодействия

Спектры ЯМР молекул с большим числом незэквивалентных парамагнитных ядер очень сложны. Термин «подавление спин-спинового взаимодействия» означает нарушение связи между спинами определенных ядер, которое приводит к исчезновению в спектре соответствующих компонент. Если в молекуле нарушены все спин-спиновые взаимодействия, в спектре остаются линии, обусловленные только химическим сдвигом, причем их число равняется числу спиновых систем. К подавлению спин-спинового взаимодействия может приводить наложение второго высокочастотного поля  $\mathcal{J}_2$  (с частотой  $v_2$ ), резонирующего с уровнями одной из систем. Соответствующий экспериментальный метод называют *двойным ядерным резонансом*. Он дает возможность определить расположение энергетических уровней каждой из спиновых систем молекулы. Различают следующие модификации метода двойного ядерного резонанса [62]:

а. При постоянных частотах  $v_0$  и  $v_1$  развертывают постоянное магнитное поле. Чтобы полностью подавить спин-спиновое взаимодействие, второе радиочастотное поле  $\mathcal{J}_2$  должно удовлетворять условию

$$\gamma \mathcal{J}_2 \gg 2\pi J, \quad (6.92)$$

где  $\gamma$  — гиromагнитное отношение,  $J$  — постоянная спин-спинового взаимодействия.

В данном варианте метода можно существенно подавить взаимодействие между слабо связанными спинами (типа AX). Метод очень успешно применяют для систем с разными ядрами, например содержащими фтор и водород.

б. При постоянных  $\nu_2$  и  $\mathcal{H}_0$  развертывают частоту  $\nu_1$  слабого низкочастотного поля  $\mathcal{H}_1$ . Этот вариант метода называют «тиклинг-резонансом»\*). Условие подавления спин-спинового взаимодействия здесь имеет вид

$$\frac{1}{T_2} < \gamma \mathcal{H}_2 < 2\pi J, \quad (6.93)$$

где  $T_2$  — время спин-спиновой релаксации (см. гл. 5),  $\mathcal{H}_2$  — напряженность второго радиочастотного поля,  $J$  — постоянная спин-спинового взаимодействия.

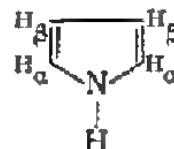
Метод одинаково хорошо пригоден для систем со слабо и сильно взаимодействующими спинами.

в. Разворачивают частоту второго р.ч.-поля, оставляя постоянными магнитное поле  $\mathcal{H}_0$  и частоту  $\nu_1$  слабого р.ч.-поля. Этот вариант метода называют *межядерным двойным резонансом*. Условие эффективного подавления спин-спинового взаимодействия записывается следующим образом:

$$\gamma^2 \mathcal{H}_2^2 \approx \frac{1}{T_1 T_2}, \quad (6.94)$$

где  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации.

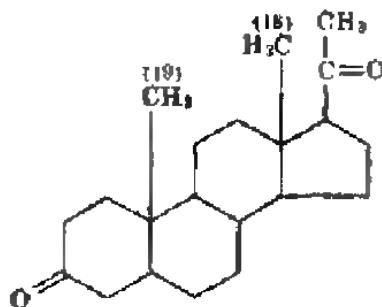
Метод подавления спин-спинового взаимодействия используют для более тонкого исследования взаимодействия в молекулах. Экспериментаторы применяют его для упрощения картины сложного спектра ЯМР, что позволяет идентифицировать линии отдельных химических групп в молекулах. Кроме того, данный метод используют для обнаружения протонов, взаимодействующих с ядрами, обладающими большими квадрупольными моментами. Например, спектр ЯМР пиррола [63]



обусловленный протонами  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ , относят к типу  $A_2X_2$ . Линию, отвечающую взаимодействию между N и H, в спектре

\*.) В советской научной литературе используют также термин «локальный двойной резонанс». — Прим. перев.

и боковой группы  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ . Структура этой молекулы имеет следующий вид:

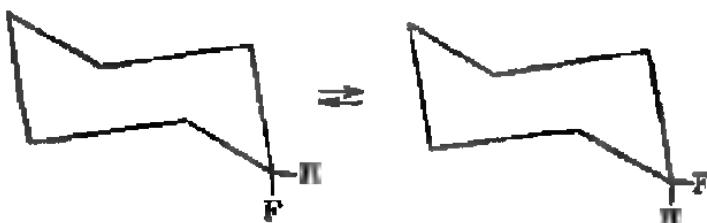


Различные стероиды [67] можно весьма точно различать, измения главным образом сдвиги протонов группы  $19\text{-CH}_3$  и положения линий соответствующей боковой группы. Чувствительность этих сдвигов к типу стероида обусловлена тем, что сдвиги протона группы  $19\text{-CH}_3$  различны у  $3,14\text{-диоксо-5}\alpha\text{-}\Delta^4\text{-андростена}$  и у  $3,14\text{-диоксо-5}\alpha\text{-}\Delta^4\text{-андростена}$  (разность составляет 0,173 м. д.), хотя данные соединения отличаются только положением двойной связи в стероидных фрагментах.

Следовательно, при помощи метода ЯМР можно точно исследовать строение молекул, основываясь на данных о спин-спиновом расщеплении и химическом сдвиге.

Рассмотренная ранее ■ этом разделе зависимость химических сдвигов и спин-спинового расщепления от относительной ориентации соответствующих групп делает возможным определение стереохимических конфигураций молекулы. Можно очень эффективно изучать структуры *цис*-, *транс*-изомеров и вращательных изомеров. Для этого обычно измеряют величину потенциального барьера между разными конформациями, исследуя температурную зависимость спектров ЯМР.

Так, при комнатной температуре два стереоизомера циклогексилфторида очень быстро превращаются друг ■ друга [68]:



В спектре ЯМР ядер  $^{19}\text{F}$  в этом случае наблюдают один резкий пик из-за усреднения локальных полей на аксиальном и экваториальном ядрах фтора. При понижении температуры скорость обмена между конформациями уменьшается, что ослабляет

усреднение локальных полей. Резонансная линия  $^{19}\text{F}$  вследствие этого сначала уширяется, а затем при дальнейшем понижении температуры расщепляется на две компоненты соответственно двум изомерам с экваториально и аксиально расположенным

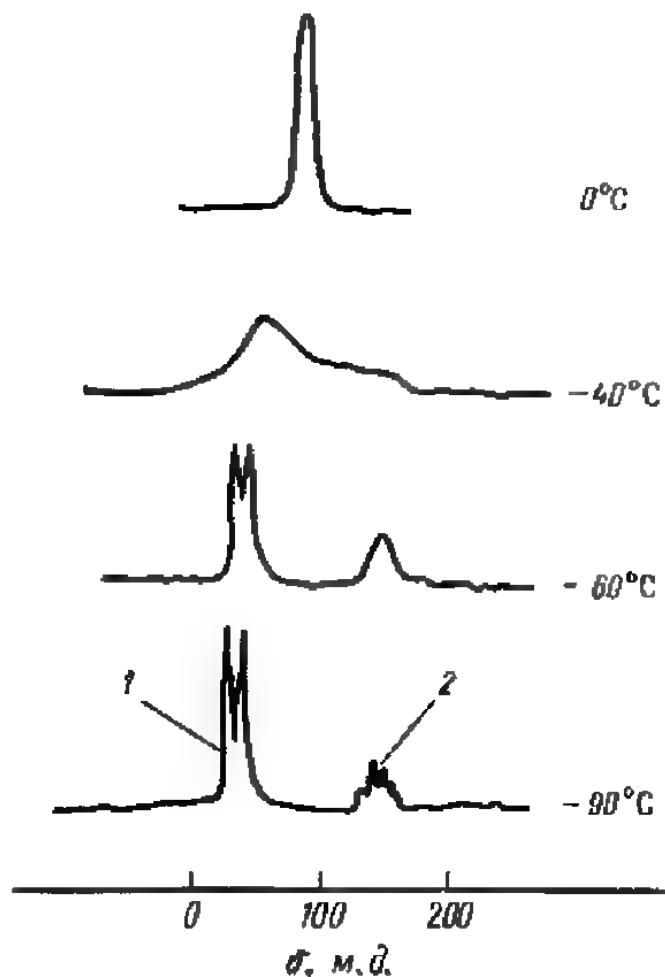


Рис. 6.48. Спектры протонного магнитного резонанса циклогексилфторида, измеренные при разных температурах.  
1 — экваториальный атом фтора; 2 — аксиальный атом фтора.

атомом фтора. При очень низких температурах скорость перехода практически близка к нулю и линии спектра, отвечающие двум изомерам, хорошо разделены, причем в результате спин-спинового взаимодействия они даже расщепляются на отдельные компоненты. Вид спектров при разной температуре показан на рис. 6.48.

#### Количественный анализ

Интенсивность линий в спектре ЯМР определяется числом эквивалентных ядер, для которых наблюдают резонанс. Так, три набора линий протонного резонанса в спектре ЯМР этанола, отвечающих группам  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , должны иметь соотношение интенсивностей  $1:2:3$ , что в действительности

Таблица 6.3

**Энергия связи электрона в некоторых атомных состояниях  
и электроотрицательность по Полингу**

Атом	Состояние	Энергия связи электрона, эВ		Электроотрицательность по Полингу
		эксперимент	теория	
Водород	$^1S_{1/2}$			2,1
Углерод $^6C$	$^1S_{1/2}$	288	297	2,5
	$^2S_{1/2}$	19,5	18	
	$^2P_{1/2}$	10,7	9,4	
Азот $^7N$	$^1S_{1/2}$	403	412	3,0
	$^2S_{1/2}$	26	24,3	
	$^2P_{1/2}$	13	11,7	
	$^2P_{3/2}$	13	12,5	
Кислород $^8O$	$^1S_{1/2}$	536	546	3,5
	$^2S_{1/2}$	32	31,6	
	$^2P_{1/2}$	15,9	14,1	
	$^2P_{3/2}$	15,9	14,7	
Фтор $^9F$	$^1S_{1/2}$	690	697	4,0
	$^2S_{1/2}$	40	39,9	
	$^2P_{1/2}$	18,6	16,8	
	$^2P_{3/2}$	18,6	17,1	
Хлор $^{17}Cl$	$^1S_{1/2}$	2827	2834	3,0
	$^2S_{1/2}$	274	281	
	$^2P_{1/2}$	206	210	
	$^2P_{3/2}$	204	208	
	$^3S_{1/2}$	25,3	29,5	
	$^3P_{1/2}$	13,7	13,8	
	$^3P_{3/2}$	13,7	13,8	

(гл. 5 и 6). В соответствующих разделах были рассмотрены некоторые примеры использования указанных методов.

В литературе, посвященной измерению зарядов на атомах молекулы, имеется некоторая неоднозначность, причем квантовый подход отчасти смешан с классическими представлениями. Согласно концепции электроотрицательности, предложенной Полингом [73], способность атома в молекуле к притяжению электронов характеризуется разностью между ковалентной и

ионной компонентами связи. Разность электроотрицательностей, по Полингу, атомов А и В определяется как величина

$$x_A - x_B = 0,18 \sqrt{\Delta E}, \quad (6.111)$$

где

$$\Delta E = E_{AB} - (E_{AA}E_{BB})^{1/2}$$

характеризует энергию, определяющую ионность связи,  $E_{AB}$  — полная энергия связи,  $E_{AA}$  и  $E_{BB}$  — энергия связей между одинаковыми атомами. Геометрическое среднее  $(E_{AA}E_{BB})^{1/2}$  рассматривают в качестве ковалентной составляющей полной энергии связи АВ. Ионность связи А—В определяется соотношением

$$I(AB) = 1 - \exp \left[ - \frac{(x_A - x_B)^2}{4} \right]. \quad (6.112)$$

Таким образом, имеется прямая связь между ионностью и электроотрицательностью. Однако связь между электроотрицательностью и действительным зарядом на атоме не является столь непосредственной.

Другой подход, называемый анализом заселенности, был развит Маллигеном [77]. Молекулярную орбиталь для двух атомов А и В можно построить в виде комбинации атомных орбиталей  $\psi_A$  и  $\psi_B$

$$\Psi = \lambda_A \psi_A + \lambda_B \psi_B.$$

Число занимающих эту МО электронов равно [см. формулу (6.49)]

$$N = N_0 (\lambda_A^2 + 2\lambda_A \lambda_B \mathcal{P}_{AB} + \lambda_B^2), \quad (6.113)$$

где  $\mathcal{P}_{AB}$  — интеграл перекрывания,  $N_0$  — полное число электронов. Согласно Маллигену, доля электронного заряда у атома А, т. е. величина  $q_A = N_A/N_0$ , составляет

$$q_A = \lambda_A^2 + \lambda_A \lambda_B \mathcal{P}_{AB}. \quad (6.114)$$

Данное определение предполагает, что заряд перекрывания  $2\lambda_A \lambda_B \mathcal{P}_{AB}$  поделен поровну между атомами А и В, что, конечно, является упрощением.

В общем случае, если электроны распределены по молекулярным орбиталям

$$\Psi_i = \sum_k \lambda_{ik} \psi_k,$$

электронный заряд у атома  $i$ , согласно Маллигену, характеризуется величиной

$$q_i = \sum_m N_i \left[ \sum_m \lambda_{im}^2 + \sum_{m,n} \lambda_{im} \lambda_{in} \mathcal{P}_{mn} \right]. \quad (6.115)$$

Несмотря на приближенный характер, определение электронного заряда атома, по Маллигену, широко используют в квантовой химии.

64. Jackman L. M., Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1959.
65. Lemieux R. U., Küllnig R. K., Bernstein H. J., Schneider W. G., J. Am. Chem. Soc., 80, 6098 (1958).
66. Karplus M., J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).
67. Zürcher R. F., Helv. Chim. Acta, 44, 1380 (1961); 46, 2054 (1963).
68. Bovey F. A., Anderson E. W., Hood F. P., Kornegay R. L., J. Chem. Phys., 40, 3099 (1964).
69. Phillips W. D., Attri. New York Acad. Sci., 70, 817 (1958).
70. Memory J. D., Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters, McGraw-Hill, New York, 1968.
71. Ramsay N. F., Phys. Rev., 78, 699 (1950).
72. Connell H. M., J. Chem. Phys., 24, 460 (1959).
73. См. ссылку [38].
74. Dewar M. J. S., Worley S. D., J. Chem. Phys., 50, 654 (1969).
75. Baird N. C., Dewar M. J. S., Theor. Chim. Acta, 9, 1 (1967).
76. Nordberg R. et al., Arkiv för Kemi, 28, 257 (1968).
77. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 23, 1833 (1955).
78. Politzer P., Harris R. R., J. Am. Chem. Soc., 92, 6451 (1970).
79. Nordberg R. et al., Nature, 214, 481 (1967).
80. Siegbahn K. et al., ESCA Applied to Free Molecules, North Holland, Amsterdam, 1969.
81. Минкин В. Л., Осинов Д. А., Жданов Ю. А., Дипольные моменты в органической химии, «Химия», М., 1968.
82. Дебай П., Полярные молекулы, Гостехиздат, М.—Л., 1931; Smyth C. P., Dielectric Behaviour and Structure, McGraw-Hill, New York, 1952.
83. Ramsay N., Molecular Beams, Clarendon, Oxford, 1963. Есть русский перевод: Рамзай Н., Молекулярные пучки, ИЛ, М., 1960.

### СПИСОК СПЕЦИАЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutherland G. B., Infrared and Raman Spectra, Methuen, London, 1935.
2. Hückel E., Grundzug der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Verlag Chemie, Berlin, 1938.
3. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
4. Dewar M. J. S., The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford Univ. Press, 1949.
5. Herzberg G., Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton, 1950.
6. Otting W., Der Raman Effekt und seine analytische Anwendung, Springer, Verlag, Berlin, 1952.
7. Pullman B., Pullman A., Les théories électroniques de la chimie organique, Masson, Paris, 1952.
8. Dewar M. J. S., Some Recent Developments in Theoretical Organic Chemistry, in «Progress in Organic Chemistry», Butterworths, London, 1953, vol. 2.
9. Горди В., Смит В., Трамбаруло Р., Радиоспектроскопия, Гостехиздат, М.—Л., 1955.
10. Мидзусима С., Строение молекул — внутреннее вращение, ИЛ, М., 1957.
11. Hartmann H., Die chemische Bindung, Springer-Verlag, Berlin, 1955.
12. Ingram D. J. E., Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies, Butterworths, London, 1955.
13. Таунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.
14. Волькенштейн М. В., Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, М., 1955.
15. Wheland R. W., Resonance in Organic Chemistry, Wiley, New York, 1955.

16. Вильсон Е., Денис Дж., Кросс Г., Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, М., 1960.
17. Коулман У., Введение в квантовую химию, ИЛ, М., 1960.
18. Беллами Э., Иракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
19. Ketelaar J. A. A., *Chemical Constitution*, Elsevier, Amsterdam, 1958.
20. Daudel R., Lefèbvre R., Moser C., *Quantum Chemistry*, Interscience, New York, 1959.
21. Jackman L. M., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, New York, 1959.
22. Пол Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
23. Робертс Дж., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1961.
24. Freymann R., Souffis M., *La spectroscopie Hertzienne appliquée à la chimie*, Dunod, Paris, 1960.
25. Linnett J. W., *Wave Mechanics and Valency*, Methuen, London, 1960.
26. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca N. Y., 1960.
27. Beaven G. H., Johnson E. A., Willis H. L., Miller R. G., *Molecular Spectroscopy*, Heywood, London, 1961.
28. Коудисон Ч., Валентность, «Мир», М., 1965.
29. Пайнс Д., Проблема многих тел, ИЛ, М., 1963.
30. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965.
31. Walker S., Straw H., *Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1961.
32. Barrow G., *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1962.
33. Брандмюллер И., Мозер Г., Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, «Мир», М., 1964.
34. Brügel W., *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1962.
35. Дьюар М., Сверхсопряжение «Мир», М., 1965.
36. Ефимович М. А., Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, М., 1962.
37. Jaffé H. H., Orchin M., *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1962.
38. Murrell J. N., *The Electronic Spectra of Organic Molecules*, Wiley, London, 1963.
39. Murrell J. N., *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Wiley, New York, 1963.
40. Parr R. G., *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, New York, 1963.
41. Smith J. W., *Electric Dipole Moments*, Freeman, San Francisco, 1963.
42. Александров И. В., Теория ядерного магнитного резонанса, «Наука», М., 1963.
43. Bhacca N. S., Williams D. H., *Application of NMR Spectroscopy In Organic Chemistry*, San Francisco, 1964.
44. Colthup N. B., Daly J. H., Wiberley S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
45. Löwdin P. O., Pullman B., *Molecular Orbitals in Chemistry Physics and Biology*, Academic Press, New York, 1964.
46. Sandorfy C., *Electronic Spectra and Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood, 1964.
47. Szymanski H. A., *Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1964.
48. McWeeny R., *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, Academic Press, New York, 1964.

межэлектронным отталкиванием. Если оператор межэлектронного отталкивания обозначить через  $\hat{H}_e$  (см. разд. 4.2), то

$$\lambda = \frac{\langle \Psi_1 | \hat{H}_e | \Psi_1 \rangle}{E_2 - E_1}, \quad (7.19)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — соответственно энергия основного и возбужденного состояний.

Можно показать, что энергия сверхтонкого взаимодействия в основном состоянии  $\Psi_1$  равна

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_F | \Psi_1 \rangle = 0. \quad (7.20)$$

Поэтому наблюдаемое сверхтонкое расщепление при учете межэлектронного кулоновского отталкивания должно быть обусловлено исключительно вкладом возбужденного состояния  $\Psi_2$  (конфигурационное взаимодействие, КВ).

При использовании теории возмущений постоянную сверхтонкого взаимодействия можно представить в виде

$$a(\mathbf{r}_n) = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_F^n | \Psi \rangle}{\gamma_e \langle \hat{S}_z \rangle \langle \hat{I}_z \rangle} = \frac{8\pi\hbar}{3} \gamma_n \left[ \frac{2}{3} \frac{\mathcal{K}_{ps} - \mathcal{K}_{ph}}{-2\mathcal{K}_{sh}} \right]^{\frac{1}{2}} [ |s(\mathbf{r}_n)|^2 - |\mathbf{h}(\mathbf{r}_n)|^2 ], \quad (7.21)$$

где  $\mathcal{K}_{ps}$ ,  $\mathcal{K}_{ph}$  и  $\mathcal{K}_{sh}$  — обменные интегралы для орбиталей  $p$  и  $s$ ,  $p$  и  $h$ ,  $s$  и  $h$  соответственно. Для фрагмента  $\overset{\bullet}{\text{C}}-\text{H}$  их значения равны [3]:  $\mathcal{K}_{ps} = 1,26$ ,  $\mathcal{K}_{ph} = 0,792$ ,  $\mathcal{K}_{sh} = -3,916$  эВ. Выражение для  $\mathcal{K}_{ps}$ , например, имеет вид

$$\mathcal{K}_{ps} = \langle p(1) s(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| s(1) p(2) \rangle. \quad (7.22)$$

Используя выражение (7.21), нетрудно определить расщепления, к которым приводит взаимодействие электрона с протоном — с ядром атома углерода  $^{13}\text{C}$ . Численные значения  $Q$  для некоторых фрагментов СН приведены в табл. 7.1. Различие в знаках постоянных взаимодействия, т. е. спиновых плотностей, указывает на то, что у ядер водорода и углерода неспаренный электрон находится в разных спиновых состояниях. Это явление называют спиновой поляризацией (см. рис. 7.1). В случае радикалов ароматических соединений поляризация спина приводит к тому, что делокализованный по бензольному кольцу неспаренный электрон имеет отрицательные спиновые плотности у атомов углерода кольца и положительные — у протонов кольца.

Карплус и Френкель [6] обобщили применение теории ВС для расчета расщепления на протоне и углероде  $^{13}\text{C}$  в различных фрагментах. Разработанная ими общая методика вычислений состоит в следующем:

Таблица 7.1

Значение  $Q$  для протона и  $^{13}\text{C}$   
■ некоторых простых углеводородных  
фрагментах

Фрагмент	$Q_{\text{CH}}^{\text{H}}$	$Q_{\text{CH}}^{\text{C}}$
$\cdot\text{CH}_3$	-23,00	18,85
$\cdot\text{CH}_2\text{C}$	-23,72	19,47
$\cdot\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2$	-24,3	
$\cdot\text{CH}$	-23,39	19,18
Семихиноны	-27,0	
Ароматические катионы	-22,5	
Ароматические анионы	-26,6	

а. Полную волновую функцию фрагмента записывают в виде линейной комбинации волновых функций ВС:

$$\Phi = \sum_i \lambda_i \Phi_i, \quad (7.23)$$

где  $\Phi_0$  — двухэлектронная волновая функция связи для основного состояния,  $\Phi_i$  ( $i > 0$ ) — двухэлектронные волновые функции связи для возбужденных состояний, которые смешиваются с  $\Phi_0$  в результате межэлектронного отталкивания,  $\lambda$  — коэффициенты смешения.

б. Постоянную расщепления вычисляют по формуле (7.21), которая принимает вид

$$a^n = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_F | \Psi \rangle}{\gamma_e \langle \hat{S}_z \rangle \langle \hat{J}_z \rangle} = \frac{8\pi\hbar}{3} \frac{\gamma_n}{\langle S_z \rangle} \sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j \left\langle \Phi_i \left| \sum_k \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_n) \hat{S}_k \right| \Phi_j \right\rangle, \quad (7.24)$$

где  $\langle \hat{S}_z \rangle = \pm 1/2$  — среднее значение полного электронного спина радикала.

Поскольку орбитали ВС представляют комбинации атомных орбиталей  $\varphi_r$ , выражение  $a^n$  можно записать следующим образом:

$$a^n = \frac{8\pi\hbar}{3} \gamma_n \sum_r \Gamma(r) |\varphi_r(r_n)|^2. \quad (7.25)$$

Величины  $\Gamma(r)$ , называемые спиновыми поляризациями атомных орбиталей, равны

$$\Gamma(r) = \sum_{i,j} \lambda_i \lambda_j \gamma_{I/r} \mathcal{P}_{ij}, \quad (7.26)$$

где  $\mathcal{P}_{ij}$  — интеграл перекрывания между функциями ВС,  $\Phi_i$  и  $\Phi_j$ .

рассмотрено по теории возмущений. Таким образом, для исправленной спиновой плотности было получено следующее выражение:

$$\rho_r = \lambda_{or}^2 - \frac{1}{2} \gamma_{ss} \sum_s a_{rs} \lambda_{rs}^2, \quad (7.46)$$

где  $\lambda_{or}$  и  $\lambda_{rs}$  — коэффициенты в хюккелевских МО;  $a_{rs}$  — поляризумость атом — атом (см. гл. 6), которую можно вычислить через коэффициенты в выражениях для занятых и свободных молекулярных орбиталей Хюккеля;  $\gamma_{ss}$  — однокомнатровый двухэлектронный интеграл отталкивания. Величина  $\gamma_{ss}$  в теории является полуэмпирическим параметром, значение которого определяют из сопоставления с экспериментом. Теория Мак-Лечлана особенно полезна при расчетах спиновой плотности в ароматических радикалах.

Если неспаренный электрон взаимодействует с  $n$  ядрами, условие резонанса принимает вид [16]

$$\omega = \gamma_e \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^n a_i m_i + \frac{1}{2\gamma_e \mathcal{H}_0} \sum_{i=1}^n a_i^2 [I_i(I_i + 1) - m_i^2], \quad (7.47)$$

где  $\gamma_e$  — гиромагнитное отношение для электрона,  $a_i$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия с ядром  $i$ ,  $m_i$  — магнитное квантовое число для ядра  $i$ , спин которого равен  $I$ . Поскольку  $m_i$  принимает  $2I + 1$  значений, полное число линий сверхтонкого расщепления при пренебрежении членом второго порядка равно

$$N = \sum_{i=1}^n (2I_i + 1). \quad (7.48)$$

При взаимодействии электрона с  $n$  одинаковыми ядрами, имеющими спин  $I$  и характеризуемыми разными постоянными сверхтонкого взаимодействия, число линий в спектре составляет

$$N = (2I + 1)^n. \quad (7.49)$$

Если постоянная взаимодействия одинакова для группы ядер, сверхтонкая структура спектра также включает группу линий. Полное число линий в этом случае равно

$$N = (2n_1 I + 1)(2n_2 I + 1) \dots (2n_r I + 1), \quad (7.50)$$

где  $n_1, n_2, \dots, n_r$  — числа ядер со спином  $I$ , имеющие постоянные взаимодействия соответственно  $a_1, a_2, \dots, a_r$ . Для системы ядер, взаимодействие которых с неспаренным электроном характеризуется одинаковыми постоянными, полное число компонент спектра составляет

$$N = 2nI + 1 \quad (7.51)$$

Соотношение интенсивностей линий сверхтонкой структуры в спектре можно определить, анализируя вырождение уровней энергии. В качестве примера рассмотрим взаимодействие электрона и трех протонов с одинаковой постоянной взаимодействия

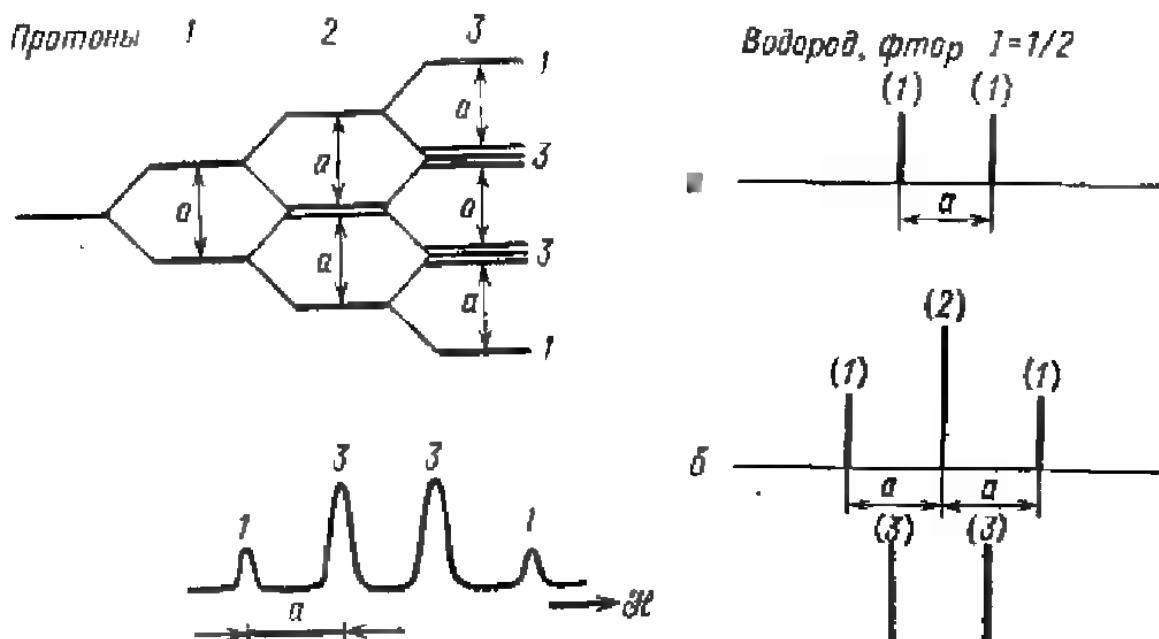


Рис. 7.4. Сверхтонкое расщепление уровней энергии неспаренного электрона при взаимодействии его с тремя эквивалентными протонами. На рисунке также изображен соответствующий спектр ЭСР ( $a$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия, Гц).

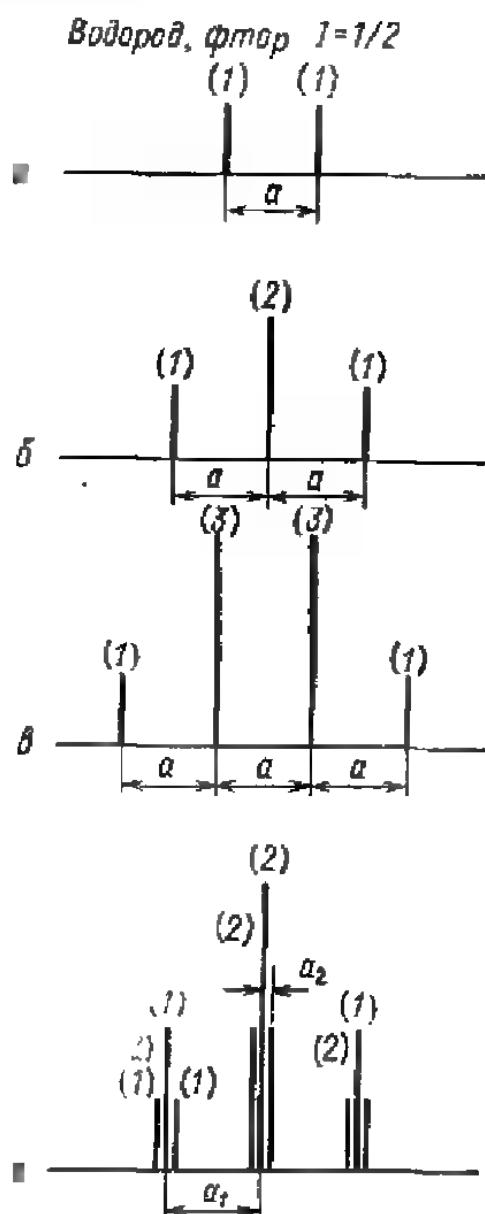


Рис. 7.5. Тесористические спектры ЭСР в случае сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с одним протоном ( $a$ ), с двумя эквивалентными протонами ( $b$ ), с тремя эквивалентными протонами ( $c$ ), с четырьмя группами ядер, имеющими разные постоянные взаимодействия ( $d$ ).

(протоны метильной группы). Расщепление уровней энергии этой системы показано на рис. 7.4. В результате взаимодействия электрона и протона для каждого спинового состояния  $m_s$  возникают четыре уровня энергии, причем два средних из них являются тройжами вырожденными. Соответствующие вероятности перехода относятся как 1:3:3:1. В общем случае соотношение интенсивностей в спектре системы из  $n$  эквивалентных ядер со спином  $I = 1/2$  определяется биномиальным законом. Некоторые примеры соотношений интенсивностей для систем,

телем электронов на 10 МэВ. Принципиальная схема этого прибора показана на рис. 7.10. Пучок электронов с высокой энергией, полученный в линейном ускорителе, направляется через титановое окошко в экране, изолирующем излучение, в аксиальное отверстие магнита спектрометра. Проходя через другое окошко резонатора, пучок попадает на исследуемый образец. ЭСР-спектрометр специальной конструкции снабжен автоматическим приспособлением, позволяющим прекратить облучение, когда пучок высокой энергии достигнет резонатора.

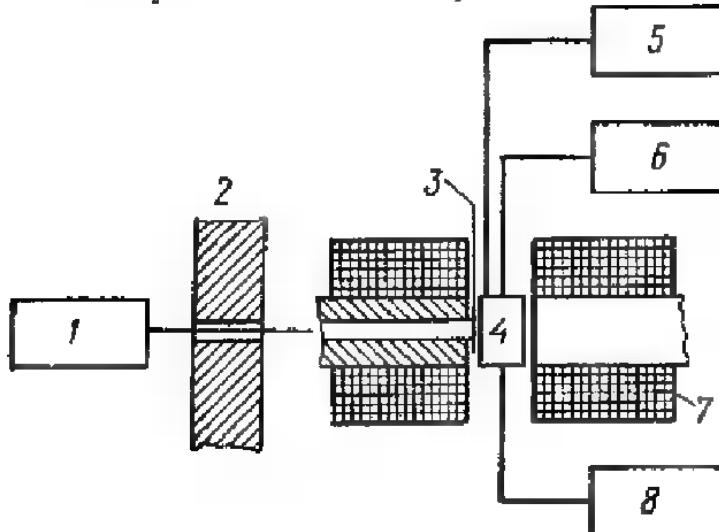


Рис. 7.10. Схема установки для изучения спектров ЭСР свободных радикалов, полученных при радиолизе.

1 — линейный ускоритель; 2 — экран; 3 — затвор; 4 — резонатор; 5 — стабилизатор основной линии; 6 — ЭСР-спектрометр; 7 — магнит; 8 — устройство для контроля температуры.

Кроме того, в приборе имеется автоматический стабилизатор основной линии, необходимость которого вызвана эффектом разогрева образца пучком электронов. Для получения высокой стабильности основной линии записывают вторую производную спектра поглощения.

### Метод захвата радикалов

Кроме образования промежуточных радикалов *in situ* всегда существует возможность остановить реакцию на нужной стадии и, охладив систему, получить захваченные радикалы. Такую методику успешно использовали для изучения радикальных продуктов реакций в газовой фазе, продуктов фотолиза и радиолиза. Чтобы уменьшить диполь-дипольное уширение в спектре, продукты реакции разбавляют инертными газами, например аргоном и ксеноном, и смесь осаждают на сапфирном стержне, охлажденном жидким гелием до 4,2 К. В результате образовавшиеся в процессе реакции радикалы замораживаются

в матрице из инертного газа. Поэтому полученный даже в твердой фазе спектр имеет хорошее разрешение. Рассмотренный метод называют методом «охлажденного пальца» [26].

### Двойной электрон-ядерный резонанс

Принцип метода двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) был изложен в гл. 3. По этому методу образец paramagnитного вещества повергают одновременному действию двух радиочастотных полей. Одно поле микроволновой частоты индуцирует переходы между электронными спиновыми уровнями. Частота другого поля отвечает области коротких радиоволни. Это излучение индуцирует переходы между уровнями ядерной сверхтонкой структуры. Метод ДЭЯР нашел применение главным образом для изучения окрашенных центров в неорганических кристаллах, электронов и дырок в полупроводниках и paramagnитных ионах. После дальнейшей разработки метод был модифицирован для исследования радикалов в твердой и жидкой фазах при не очень низких температурах ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) и даже при комнатной температуре. В гл. 3 в качестве объекта применения метода ДЭЯР рассматривался радикал трифенилметил. Особенno полезен метод ДЭЯР в том случае, когда неспаренный электрон взаимодействует со многими ядрами и соответствующие спектры ЭСР очень сложные.

### Измерение времен электронной спиновой релаксации

Важными факторами при определении разрешающей способности спектрометров являются, как отмечалось выше в этом разделе, времена электронной спиновой релаксации. Качественно процессы релаксации можно изучать на основании анализа формы линий. Однако, как и в случаях ядерного магнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, времена электронной спиновой релаксации можно измерить непосредственно. Такие эксперименты дают ценную информацию о природе взаимодействий между радикалами.

Измерение времен релаксации технически наиболее просто осуществить при помощи метода насыщения, который состоит в том, что спектр ЭСР регистрируют, повышая напряженность микроволнового магнитного поля. При этом происходит изменение заселенности спиновых уровней электронов — уширение соответствующих линий. Напряженность поля увеличивают до тех пор, пока заселенности рассматриваемых уровней не станут равными. Поглощение микроволнового излучения определяет величина [27]

$$Y = \frac{s\mathcal{K}_1 Y_m^2}{1 + s(\mathcal{K} - \mathcal{K}_0)^2 Y_e^2 (T_2^e)^2}, \quad (7.59)$$

радикалах Шредер и Карплус [34] объяснили пространственным эффектом. Некомпланарность радикала связана с постоянной расщепления на  $\alpha$ -углеродном атоме следующим эмпирическим соотношением:

$$a_C(\theta) = a_C(0) + S_C(2 \tan \theta), \quad (7.71)$$

где  $S_C$  — вклад расщепления от  $s$ -электрона атома углерода,  $\theta$  — угол между связями и плоскостью, перпендикулярной оси симметрии третьего порядка. Для постоянной  $a_C(0)$  Карплус и Шредер приняли значение 47 Гц. Фессенден и Шулер [35] использовали меньшее значение: 30 Гц.

Согласно соотношению (7.71), любое отклонение от компланарности приводит к возрастанию постоянной расщепления на  $^{13}\text{C}$ . Следовательно, из значений постоянной расщепления можно делать выводы о пространственной структуре некоторых радикалов и фрагментов.

Соотношение (7.47) неудовлетворительно описывает положение линий в спектрах фторалкильных радикалов, поскольку в этом случае энергия сверхтонкого взаимодействия очень велика. С учетом членов высших порядков по взаимодействию приближенное выражение для частоты перехода принимает следующий вид [35]:

$$\nu = \gamma_e \mathcal{H}_0 + m_I a_I + C_2 \frac{a_I^2}{D} + C_3 \frac{a_I^3}{D^2} + C_4 \frac{a_I^4}{D^3} + \dots, \quad (7.72)$$

где

$$D = (\gamma_e - \gamma_n) \mathcal{H}_0,$$

$$C_2 = \frac{1}{2} I(I+1) - \frac{1}{2} m_I^2,$$

$$C_3 = m_I \left[ \frac{1}{2} m_I^2 + \frac{1}{4} - \frac{1}{2} I(I+1) \right],$$

$$C_4 = -\frac{1}{8} \{ [I(I+1) - 6m_I^2] I(I+1) - 1 + 5m_I^4 \}.$$

Здесь  $\gamma_e$  и  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение для электрона и ядра,  $m_I$  — магнитное квантовое число ядра,  $I$  — спин ядра,  $\mathcal{H}_0$  — внешнее магнитное поле.

В соответствии с формулой Фессендена и Шулера [35] при определении положения линии в спектре фторметильного радикала следует принимать во внимание члены высших порядков. Поскольку ширина линий в спектре радикалов, полученных при радиолизе жидкой фазы, составляет 0,3 Гц, теоретический расчет спектра необходимо проводить с точностью до членов четвертого порядка.

Спектр ЭСР радикалов  $\cdot\text{CF}_3$ , которые образуются при облучении соответствующей жидкой фазы, показан на рис. 7.13 [35].

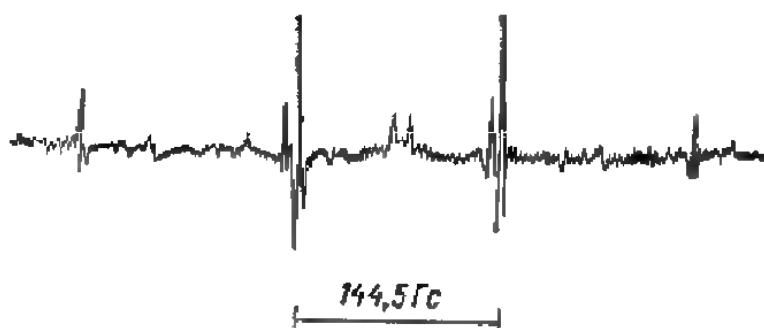
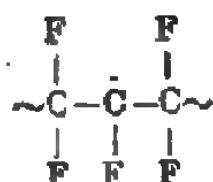


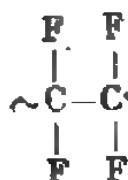
Рис. 7.13. Спектр ЭСР радикалов  $\cdot\text{CF}_3$ , полученных при радиолизе жидкой смеси  $\text{CF}_4-\text{C}_2\text{F}_6$  ( $-163^\circ\text{C}$ ) [35].

Этот спектр состоит из квартета линий с соотношением интенсивностей 1:3:3:1, центральные линии которого расщеплены в результате взаимодействия второго порядка. В середине спектра виден слабый дублет, соответствующий радикалам  $\text{FO}_2$ , которые присутствуют в небольшой концентрации. Наблюдаемые положения линий указаны в единицах резонансной частоты для протона. Теоретический спектр, рассчитанный по формуле (7.72) с учетом членов высших порядков, немного сдвинут в сторону более сильных полей.

Фторалкильные радикалы образуются в облученных или в подвергнутых механической деструкции фторалкилполимерах, например в политетрафторэтилене. По спектрам ЭСР обнаруживают два сорта таких radicalных частиц. У одних radicalов неспаренный электрон находится в середине цепи [36]:



Эти radicalы стабильны до температуры  $250^\circ\text{C}$ . У других — неспаренный электрон локализован на концевом атоме углерода [37]:



однако, легко снимается вследствие взаимодействия с молекулами растворителя и возмущающего влияния заместителей. Установлено, что в таких системах электронные состояния зависят от колебательных состояний ядер. Электроно-колебательное взаимодействие также стремится снять вырождение. Следовательно, можно ожидать, что у радикалов, основное состояние которых, согласно предсказаниям теории МО, вырождено, неспаренный электрон находится на слегка различающихся между собой уровнях. Заселенность этих «почти вырожденных» уровней определяется статистикой Больцмана. Поэтому спиновые плотности радикалов с почти вырожденными уровнями должны сильно зависеть от температуры, что и подтверждается экспериментально [45].

### Радикалы четных альтернантных углеводородов

Энергетические уровни молекулярных  $\pi$ -электронов четных альтернантных углеводородов расположены симметрично относительно уровня, имеющего энергию  $\mathcal{I}$ . В приближении МОХ энергии молекулярных  $\pi$  орбиталей обычно представляют в виде (см. гл. 6)

$$\begin{aligned} E_B^l &= \mathcal{I} + \alpha_i \mathcal{K}, \\ E_A^l &= \mathcal{I} - \alpha_i \mathcal{K}, \end{aligned} \quad (7.79)$$

где  $E_B^l$ ,  $E_A^l$  — соответственно энергии связывающей и разрывающей МО,  $\mathcal{I}$  — кулоновский интеграл,  $\mathcal{K}$  — обменный интеграл; коэффициенты  $\alpha$ , одинаковы для связывающей и разрывающей орбиталей. Этот результат называют теоремой парности. Типичным представителем группы четных альтернантных углеводородов является бензол, рассмотренный подробно в гл. 6. В анион-радикалах четных альтернантных углеводородов неспаренный электрон находится на низшей разрывающей орбитали; в катион-радикалах он занимает верхний связывающий уровень (см. рис. 7.17, где изображены уровни МО анион- и катион-радикалов бензола). Соответствующие связывающая и разрывающая орбитали отличаются лишь знаками при коэффициентах  $\lambda$  в линейной комбинации

$$\Psi = \sum \lambda_i \phi_i,$$

где  $\phi_i$  — атомные орбитали. Спиновая плотность на  $i$ -м атоме углерода равна

$$\rho_i = \lambda_i^2.$$

Спиновые плотности на атомах положительно и отрицательно заряженных радикалов в соответствии с теоремой парности должны быть одинаковы.

С другой стороны, экспериментально установлено, что постоянные сверхтонкого взаимодействия с ядрами катион- и анион-радикалов четных альтернативных углеводородов значительно различаются. При тщательном рассмотрении Болтон и Френкель [46] показали, что в данном случае теорема парности выполняется, и поэтому распределение спиновой плотности катион- и анион-радикалов одинаково. Различие постоянных взаимодействия должно быть следствием других причин.

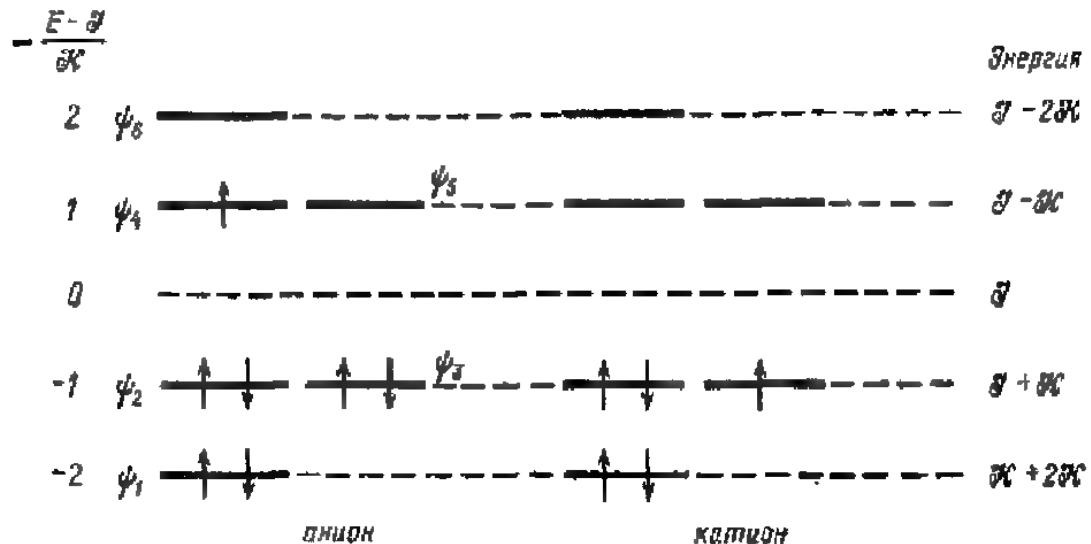


Рис. 7.17. Уровни энергии MOX анион- и катион-радикалов бензола.

Для объяснения зависимости постоянных сверхтонкого взаимодействия от знака зарядности радикала были предложены два альтернативных механизма. Колпа и Болтон [47] объясняли различие постоянных взаимодействия для катион- и анион-радикалов избыточным зарядом  $e_i = 1 - \rho_i^{\pi}$ , где  $\rho_i^{\pi}$  — полная плотность спаренных  $\pi$ -электрополов.

Согласно соотношению Колпа — Болтона (7.41), постоянная сверхтонкого взаимодействия зависит от распределений спиновой и  $\pi$ -электронной плотностей

$$a_i^H = -Q_{CH}^H \rho_i + K e_i \rho_i, \quad (7.80)$$

где  $\rho_i$  — спиновая плотность,  $Q_{CH}^H$  — постоянная, характеризующая сверхтонкое взаимодействие в случае нулевого избыточного заряда,  $K$  — постоянная, учитывающая вклад избыточного заряда — расщепление. Величины  $Q_{CH}^H$  и  $K$  были оценены теоретически разными приближенными методами. Расчет в приближении Хартри — Фока приводит к значениям  $Q_{CH}^H = 27,0$  Гс и  $K = 12$  Гс, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [47].

протонов — 2 протона в мезо-положениях, 4 протона в  $\alpha$ -положениях и 4 протона в  $\beta$ -положениях, — помнож число линий спектра в соответствии с (7.50) равно

$$N = (2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1)(2 \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} + 1)^2 = 75.$$

Спектр анион-радикала антрацена показан на рис. 7.19 [53].

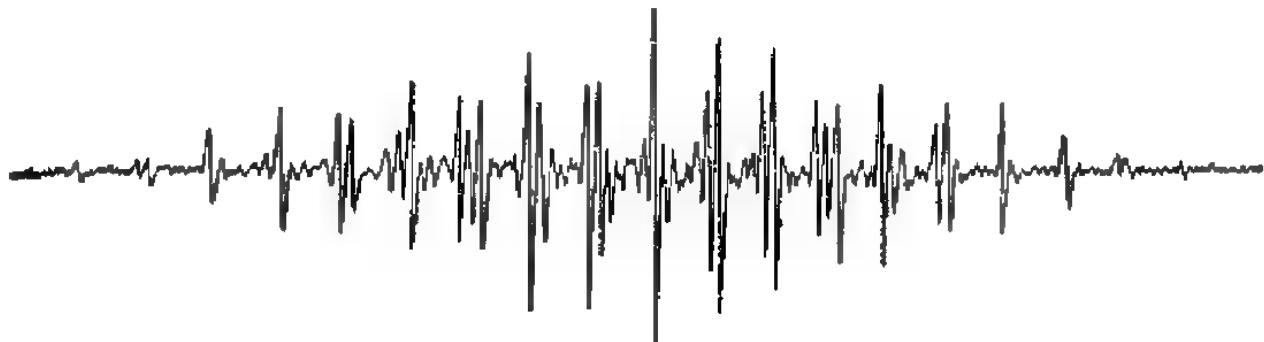
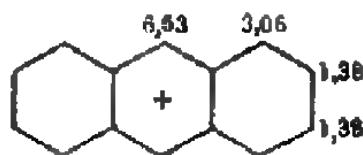
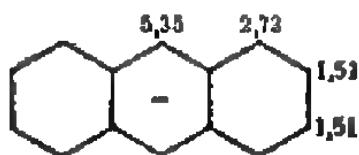
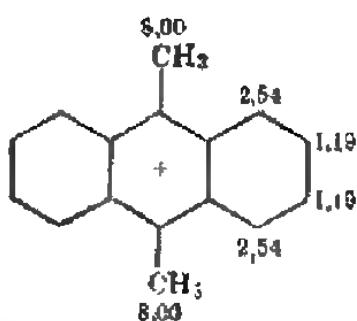
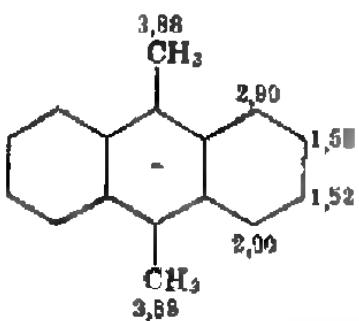
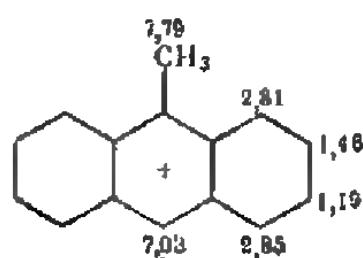
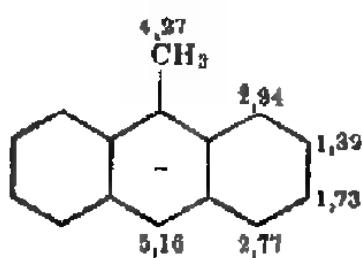


Рис. 7.19. Спектр ЭСР анион-радикала антрацена.

Наблюдаемые значения постоянных взаимодействия в катионе и анионе показаны на диаграмме [53]:



Введение метильных заместителей приводит к изменению постоянных взаимодействия [54]:



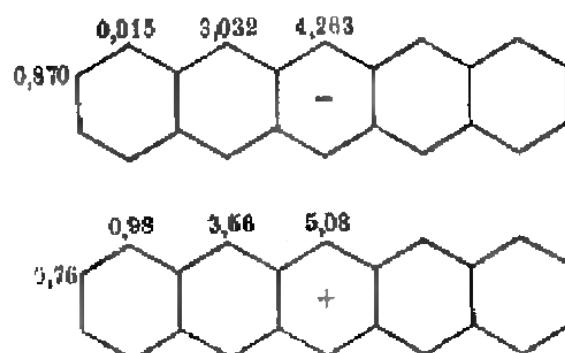
Сравнение постоянных взаимодействия для замещенных и незамещенных ион-радикалов показывает, что на протонах кольца

Спиновые плотности при замещении существенно не изменяются. Это и понятно, поскольку в отличие от бензола хюккелевские MO антрацена не вырождены. У ион-радикалов метилзамещенных антраценов имеется сильное сверхсопряжение  $\text{CH}_3$ -групп, которое зависит от заряда иона. Данный эффект еще не получил полного объяснения [55].

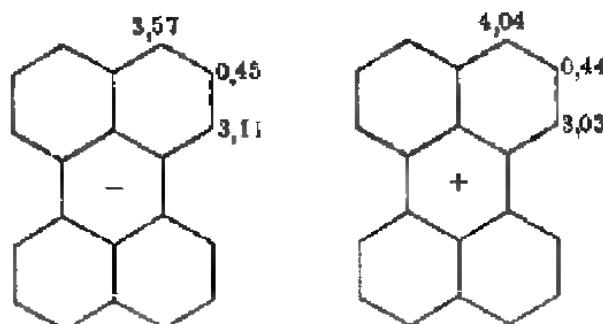
С увеличением числа колец происходит уменьшение спиновых плотностей и соответствующих постоянных взаимодействия с ядрами атомов в цепи гре молекулы из-за дальнейшей делокализации плотности нескаренного электрона. Постоянные взаимодействия для анион- и катион-радикалов тетрацена имеют следующие значения [56]:



Для анион- и катион-радикалов пентациена экспериментальные значения постоянных расщепления на протонах равны [57]:



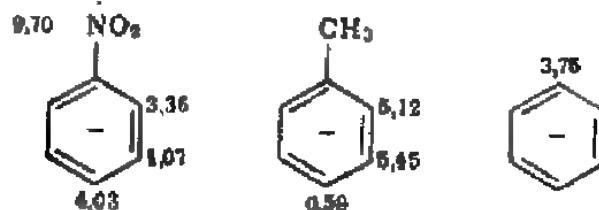
Для церилена из спектров ЭСР получены следующие значения постоянных расщепления [58]:



Методом ЭСР были исследованы ион-радикалы очень многих четных альтернативных ароматических углеводородов. Во всех случаях, как оказалось, спиновые плотности на протонах кольца имеют только положительные значения. Для интерпретации спектров ЭСР этих радикалов можно обычно использовать

Использование полуэмпирических параметров (табл. 7.9) позволило успешно интерпретировать спектры ЭСР многих ароматических радикалов, содержащих азот и кислород.

Ригер и Френкель [70] на основе метода МОХ объяснили сверхтонкое расщепление в спектрах ЭСР радикалов производных нитробензола. Ниже приведены наблюдаемые постоянные расщепления для ион-радикала нитробензола и для сравнения — для ион-радикалов толуола и бензола:



Из этих данных видно, что введение группы  $\text{NO}_2$  приводит не только к расщеплению и изменению заселенности вырожденных или почти вырожденных хюккелевских уровней, как в случае метильных заместителей, но и к сильному перераспределению спиновой плотности — результате индуктивного эффекта атома азота. Постоянную сверхтонкого расщепления на азоте в радикале нитробензола можно определить по формуле Карплуса — Френкеля

$$\alpha^N = (S^N + Q_{NC}^N + 2Q_{NO}^N)\rho_N + Q_{CN}^N\rho_C + 2Q_{ON}^N\rho_O, \quad (7.95)$$

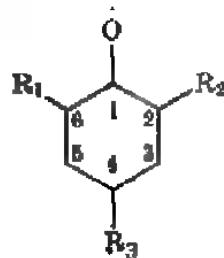
где  $S^N$ ,  $Q_{NC}^N$ ,  $Q_{NO}^N$ ,  $Q_{CN}^N$ ,  $Q_{ON}^N$  — параметры Карплуса — Френкеля [см. выражение (7.27)] для связей NC, NO, CN и ON,  $\rho_N$  —  $\rho_O$  —  $\pi$ -электронные плотности на атомах азота и кислорода.

В случае радикалов производных нитробензола параметры  $Q$  имеют следующие значения:  $S^N + Q_{NC}^N + 2Q_{NO}^N = 99 \pm 10,2$  Гс,  $Q_{ON}^N = -35,8 \pm 5,9$  Гс,  $Q_{CN}^N \approx 0$ . С этими значениями полуэмпирическое соотношение (7.95) принимает вид [70]

$$\alpha^N = 99,0\rho_N + 71,6\rho_O. \quad (7.96)$$

### Оксифенильные радикалы

Методом ЭСР исследовано большое число незаряженных оксифенильных радикалов типа [71]

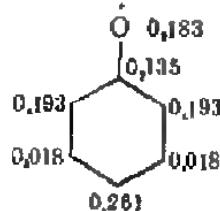


При расчете спиновых плотностей в таких системах методом МОХ кулоновский и обменный интегралы атома кислорода и связи CO представляют через соответствующие интегралы атома углерода:

$$\begin{aligned}\mathcal{I}_O &= \mathcal{I} + \delta_O \chi, \\ \chi_{C-O} &= \delta_{CO} \chi.\end{aligned}\quad (7.97)$$

Параметры  $\delta_O$  и  $\delta_{CO}$  приведены в табл. 7.9.

Теоретические значения спиновой плотности на атомах не-замещенного оксифенильного радикала указаны ниже [71]:



Экспериментальные значения постоянных взаимодействия равны [71]:

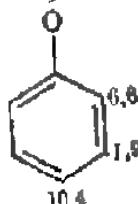


Таблица 7.10

Постоянныe сверхтонкого расщепления для замещенных оксифенильных радикалов

Заместитель X 	Постоянная расщепления Ге		
	$a_H$ (мета)	$a_H$ (пара)	$a_N$
$CH_3$	1,8	10,6	
$CH_2CH_3$	1,8	8,7	
$CH(CH_3)_2$	1,8	4,6	
$CH_2Ph$	1,6	8,7	
$CH(Ph)_2$	1,8	8,3	
$CHCH_3Ph$	1,8	6,6	
$CH_3OH$	2,0	12,3	
$CH_2OC_2H_5$	1,8	11,6	
$CH_2N(CH_3)_2$	1,9	10,4	1,9
$CH_2NH_2$	1,8	11,0	1,8
$C\equiv N$	2,2	—	1,3
$NH_2$	0,5	2,3	3,7
$NO$	—	—	30,0

этого переходного комплекса в результате изменения электронной структуры и конфигурации ядер возникают стабильные продукты С и D [78].

Энергии этих стадий вычисляют при помощи квантовохимических методов. Разность энергий между начальной и переходной стадиями реакции сопоставляют с характеристиками относительной реакционной способности молекул (константами скорости и энергиями активации). Путь реакций при эндотермическом и экзотермическом протекании процесса схематически показан на рис. 7.27.

Изображенные на рисунке энергетические профили представляют изменение полной энергии системы в зависимости от координаты реакции, т. е. от расстояния между реагентами А и В. Возмущение реагентов при сближении приводит к возрастанию энергии системы, достигающей максимального значения в переходном состоянии. После прохождения системой переходного состояния происходит уменьшение полной энергии до значения, отвечающего продуктам. Энергию активации процесса  $E_a$  определяют как разность между энергией начального состояния молекул реагентов и энергией переходного состояния. Разность между энергиями реагентов — продуктов называют энергией реакции  $E_r$ .

Таким образом, основные задачи квантовохимической теории кинетики химических реакций заключаются в следующем:

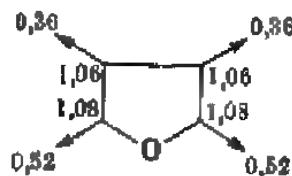
- выяснение главных взаимодействий между реагентами;
- установление наиболее вероятной структуры переходного комплекса;
- выяснение природы реакционного центра молекулы;
- корреляция между экспериментально измеренными константами скоростей и энергиями активации и соответствующими квантовохимическими параметрами.

### Реакционная способность. Статический подход

В рамках классической теории характеристики реакционной способности молекул и свободных радикалов рассматриваются как эмпирические параметры. С позиций классической теории валентности радикалы должны быть очень реакционноспособными, и поэтому стабильные радикалы не должны существовать. Такой вывод противоречит экспериментальным данным, поскольку известно, что очень многие радикалы стабильны в течение нескольких лет. Первая задача теории, следовательно, состоит в том, чтобы установить соответствие между огромным числом экспериментальных данных по реакционной способности молекул и определенными характеристиками их электронной структуры — электронной плотностью, свободной валентностью и по-

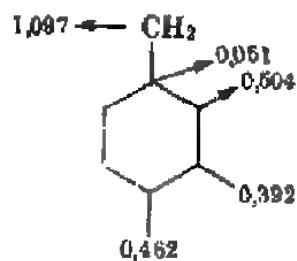
ляризуемостью. Показано, что  $\pi$ -электронная плотность и поляризуемость ароматических радикалов являются важными параметрами электрофильных и нуклеофильных реакций, так как в этих случаях взаимодействие между реагентами посит в основном электростатический характер. Реакционная способность незаряженных радикалов коррелируется с индексами свободной валентности, поскольку в этом случае взаимодействие реагентов имеет обменный характер.

Для изображения электронного строения незаряженных молекул, радикалов или ионов, как было показано в гл. 6, очень удобны молекулярные диаграммы. Молекулярная диаграмма фурана, например, имеет следующий вид [указанны только индексы свободной валентности (цифры у стрелок) и значения  $\pi$ -электронной плотности]:



Из диаграммы видно, что высшей свободной валентностью (0,52) обладают атомы, находящиеся в  $\alpha$  положении по отношению к кислороду; поэтому наиболее вероятно присоединение радикалов именно в этом положении.

Важная роль индексов свободной валентности для определения реакционной способности молекул в радикальных реакциях объясняется тем, что взаимодействие нейтрального радикала с нейтральной молекулой или другим нейтральным радикалом имеет в основном обменный характер. Как отмечалось в гл. 1 и 6, это взаимодействие описывается в рамках квантовой механики и не имеет классического аналога. Индекс свободной валентности свободного радикала также указывает наиболее вероятное место атаки радикала нейтральной молекулой. Например, свободные валентности бензильного радикала таковы:



Следовательно, можно ожидать, что наиболее вероятна атака другими радикалами или нейтральными молекулами атома углерода метиленовой группы, индекс свободной валентности которого максимальный.

Если в реакции участвует ион-радикал, происходит изменение как кулоновского, так и обменного интегралов.

Влияние заряда реагентов на кулоновские интегралы не-трудно объяснить. Так, приближающийся анион вызывает смещение электронов атома в другую часть сопряженной системы. Это приводит к увеличению кулоновского интеграла атома  $i$ , т. е.  $\delta\mathcal{I}_i > 0$ . Напротив, приближающийся катион оттягивает электроны сопряженной системы к атому  $i$ , тем самым увеличивая его кулоновский интеграл. Полное изменение  $\pi$ -электронной энергии для реакции с катион-радикалом можно представить в виде разложения в ряд Тейлора [90]:

$$\delta E_{\pi} = \frac{\partial E}{\partial \mathcal{I}_i} \delta \mathcal{I}_i + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{I}_i^2} (\delta \mathcal{I}_i)^2 + \dots + \frac{\partial E}{\partial \mathcal{K}_{ir}} \delta \mathcal{K}_{ir} + \frac{\partial E}{\partial \mathcal{K}_{is}} \delta \mathcal{K}_{is} + \dots \quad (7.125)$$

где  $\partial E / \partial \mathcal{I}_i = \rho_i$  — плотность  $\pi$ -электронов на атоме  $i$ ,  $\partial^2 E / \partial \mathcal{I}_i^2 = = \partial \rho_i / \partial \mathcal{I}_i = \alpha_{ii}$  — самополяризуемость атома  $i$  (см. гл. 6),  $\partial E / \partial \mathcal{K}_{ir} = 2p_{ir}$  — порядок связи между атомами  $i$  и  $r$ ,  $\partial E / \partial \mathcal{K}_{is} = = 2p_{is}$  — порядок связи между атомами  $i$  и  $s$ .

В общем случае реакций с участием ион-радикалов выражение для  $\delta E_{\pi}$  можно приблизенно записать в следующем виде:

$$\delta E_{\pi} = \rho_i \delta \mathcal{I}_i + \frac{1}{2} \alpha_{ii} (\delta \mathcal{I}_i)^2 + 2(\sqrt{3} - F_r) \delta \mathcal{K}, \quad (7.126)$$

где  $\delta \mathcal{K} = \delta \mathcal{K}_{ir} = \delta \mathcal{K}_{is}$ ,  $F_r = \sqrt{3} - (p_{ir} + p_{is})$  — индекс свободной валентности, причем для катионов  $\delta \mathcal{I}_i < 0$ , а для анионов  $\delta \mathcal{I}_i > 0$ .

Согласно выражению (7.126), наиболее вероятна атака ион-радикалом тех атомов молекулы с сопряженными связями, которым соответствует наименьшее изменение  $\pi$ -электронной энергии  $\delta E_{\pi}$ . Таким образом, катионы атакуют положения, где  $\pi$ -электронная плотность заряда  $\rho_i^{\pi}$  максимальна (поскольку  $\delta \mathcal{I}_i < 0$ ), а анионы — те положения, где  $\rho_i^{\pi}$  минимальна (поскольку  $\delta \mathcal{I}_i > 0$ ), причем для обоих случаев необходимо, чтобы индекс свободной валентности  $F_r$  имел максимальное значение.

В молекулах альтернантных углеводородов распределение плотности заряда  $\pi$ -электронов равномерное; для этих систем важную роль играет второй член в выражении (7.126), учитывающий самополяризуемость  $\alpha_{ii}$ . В молекулах гетерозамещенных ароматических или гетероциклических соединений плотность заряда  $\pi$ -электронов распределена неравномерно.

Вместо исследования полной плотности заряда  $\pi$ -электронов Фукui и сотр. [91] предложили рассматривать только плотность  $\pi$ -электронов высшей занятой орбитали, которая должна играть

важную роль в реакциях нуклеофильного замещения. Соответствующие величины называют электронными плотностями граничной орбитали. Эти плотности можно вычислить при помощи метода МОХ, принимая во внимание только самые верхние заполненные орбитали. В случае электрофильных реакций электронные плотности граничных орбиталей вычисляют для гипотетического электрона на низшей валентной МО. Если электрон находится на граничной орбитали

$$\Psi_f = \sum_i \lambda_{fi} \Phi_i \quad (7.127)$$

(где  $\Phi_i$  — атомные орбитали), соответствующая электронная плотность на атоме  $i$  равна

$$\rho_{fi} = \frac{1}{2} |\lambda_{fi}|^2. \quad (7.128)$$

Например, у молекулы нафталина граничная орбиталь занята двумя электронами. Согласно расчетам по методу МОХ, эта орбиталь имеет вид

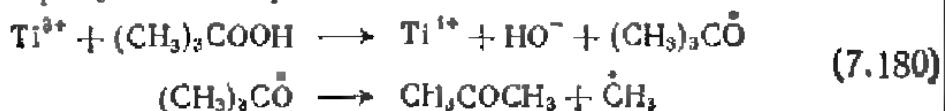
$$\begin{aligned} \Psi_f = \Psi_3 = & 0,4253 (\Phi_1 - \Phi_4 + \Phi_5 - \Phi_8) + \\ & + 0,2629 (\Phi_2 - \Phi_3 + \Phi_6 - \Phi_7). \end{aligned} \quad (7.129)$$

Таким образом, плотности граничного электрона имеют значения 0,181 и 0,0691 соответственно в положениях 1, 4, 5, 8 и 2, 3, 6, 7.

У ион-радикалов граничными являются неспаренные электроны. Например, у анион-радикала нафталиса, как указывалось в разд. 7.4, неспаренный электрон находится на несвязывающей орбитали  $\Psi_6$ , а у катион-радикала — на связывающей орбитали  $\Psi_5$ . Эти орбитали — граничные соответственно для анион- и катион-радикала.

### Радикальная полимеризация

Реакции полимеризации могут протекать либо по ионному, либо по радикальному механизмам. Для изучения радикальной полимеризации особенно эффективен метод ЭСР. При проведении жидкофазной реакции в потоке этот метод позволяет идентифицировать образующиеся в течение процесса инициирующие радикалы  $R_i$ , мономерные радикалы  $R_m$  и растущие радикалы  $R_p$ . Инициирующие радикалы, например, обнаруживаются в водном растворе гидроперекиси трет-бутила, содержащем  $TiCl_3$ . Эти радикалы образуются по реакции



95. Fukui K., Fujimoto H., Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1989 (1968).  
 96. Strauss H. L., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., 35, 1738 (1961).  
 97. Karplus M., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., 35, 1312 (1961).  
 98. Bolton T. R., Mol. Phys., 6, 219 (1963).  
 99. Fessenden R. W., Schuler R. H., J. Chem. Phys., 39, 2147 (1964).  
 100. Aycough P. B., Thomson C. T., Trans. Farad. Soc., 58, 1474 (1962).  
 101. Jen C. K., Foner S. N., Cochran E. L., Bowers V. A., Phys. Rev., 112, 1 (1958).  
 102. Cochran E. L., Adrian F. J., Bowers V. A., J. Chem. Phys., 34, 1161 (1961).  
 103. Fessenden R. W., Schuler R. H., J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963).  
 104. Fischer H., Z. Naturforsch., 20a, 428 (1965); Smith P., Pearson J. T., Wood P. B., Smith T. C., J. Chem. Phys., 43, 1535 (1965); Corvaja C., Fischer H., Giacometti G., Z. Phys. Chem., Neue Folge, 45, 1 (1965); Dixon W. T., Norman R. O. C., J. Chem. Soc., 1963, 3119.  
 105. Adams J. Q., Nickle S. W., Thomas T. R., J. Chem. Phys., 45, 654 (1966).  
 106. Lematre H., Ramasseul R., Rassat A., Mol. Phys., 8, 557 (1964).  
 107. Geels E. L., Konanka R., Russel G. A., Chem. Commun., 1965, 13.  
 108. Coppinger G. M., Swalen J. D., J. Am. Chem. Soc., 83, 4900 (1961).  
 109. Blackley W. D., Reinhard R. R., J. Am. Chem. Soc., 87, 802 (1965).  
 110. Adams J. Q., Nickle S. W., Thomas T. R., J. Chem. Phys., A 283, 45, 654 (1966).

### СПИСОК СПЕЦИАЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Dewar M. J. S., *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1969.
- Ингрем Д., Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961.
- Daudel R., Lefebvre R., Moser C., *Quantum Chemistry*, Interscience, New York, 1959.
- Szwarc M., Binks J. H., in «*Theoretical Organic Chemistry*», Butterworths, London, 1959.
- Blois M. S. (ed.), *Free Radicals in Biological Systems* Academic Press, New York, 1961.
- Блюменфельд Л. А., Восходский В. В., Семенов А. Г., Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд-во сибирск. отд. АН СССР, Новосибирск, 1962.
- Прейк Дж., Парамагнитный резонанс, «Мир», М., 1965.
- Буяченко А. Я., Стабильные радикалы, Изд-во АН СССР, М., 1934, стр. 34.
- Parr R. G., *Quantum Theory of Molecular Electronic Structures*, Benjamin, New York, 1963.
- Альтшуллер С. А., Козырев Б. М., Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, М., 1961.
- Fukui K., in «*Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*» (eds. P. O. Löwdin, B. Pullman), Academic Press, New York, 1964.
- Schoffa G., *Elektronenspinresonanz in der Biologie*, Verlag Braun, Karlsruhe, 1964.
- McWeeny R., in «*Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*» (eds. P. O. Löwdin, B. Pullman), Academic Press, New York, 1964.
- Хигаси К., Баба Х., Рембаум А., Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967.
- Amdur I., Hammes G. G., *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1966.
- Assenheim H. M., *Introduction to Electron Spin Resonance*, Hilger, Walls, London, 1966.
- Aycough P. B., *Electron Spin Resonance in Chemistry*, Methuen, London, 1967.

18. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э., Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970.
19. Hedvig P., Zentai G., Microwave Study of Chemical Structures and Reactions, Ithse, London — Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.
20. Scheffler K., Stegman H. B., Elektronenspinresonanz, Springer Verlag, Berlin, 1970.
21. Вертиц Дж., Болтон Дж., Теория и практические приложения метода ЭПР, «Мир», М., 1975.
22. Memory J. D., Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters, McGraw-Hill, New York, 1968.
23. Slichter C. P., Principles of Magnetic Resonances, Harper and Row, New York, 1963.
24. Kaiser E. T., Kavan L. (ed.), Radical Ions, Interscience, New York, 1968.
25. Робертс Дж., Расчеты по методу молекулярных орбит, ИЛ, М., 1963.
26. Heilbronner E., Bock H., The HMO Model and Its Applications (Das HMO Modell und seine Anwendung, in German), Chemie Verlag, Weinheim, 1968.
27. Pople J. A., Beveridge D. L., Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York, 1970.

Изменения структуры кристалла исследуют в основном при помощи рентгеноструктурного анализа [13]. Этим методом можно количественно исследовать кинетику фазового перехода от одной структуры к другой и перехода порядок — беспорядок,

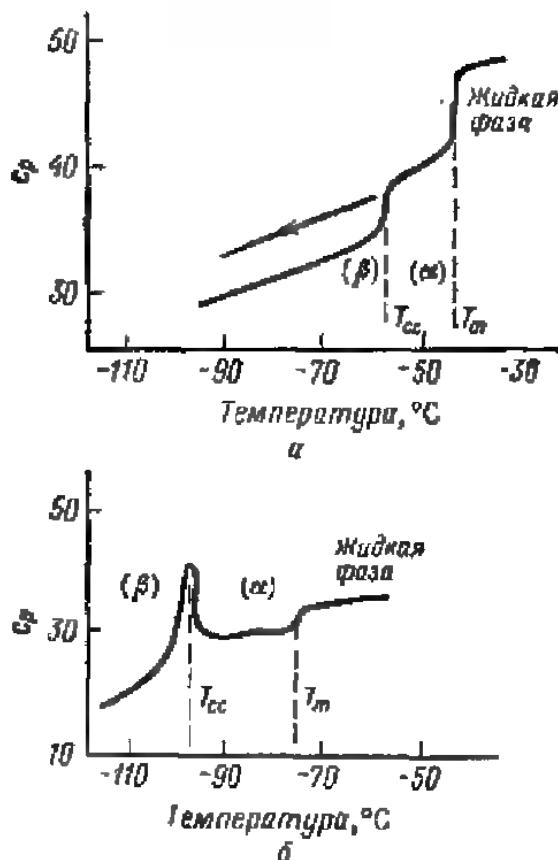


Рис. 8.3. Зависимость удельной теплоемкости [кал/(град · моль)] цис-декагидронапталина (а) и циклогептатриена (б) от температуры [13]. Изломы на кривых соответствуют разным типам переходов.

Изломы на кривых соответствуют разным типам переходов.

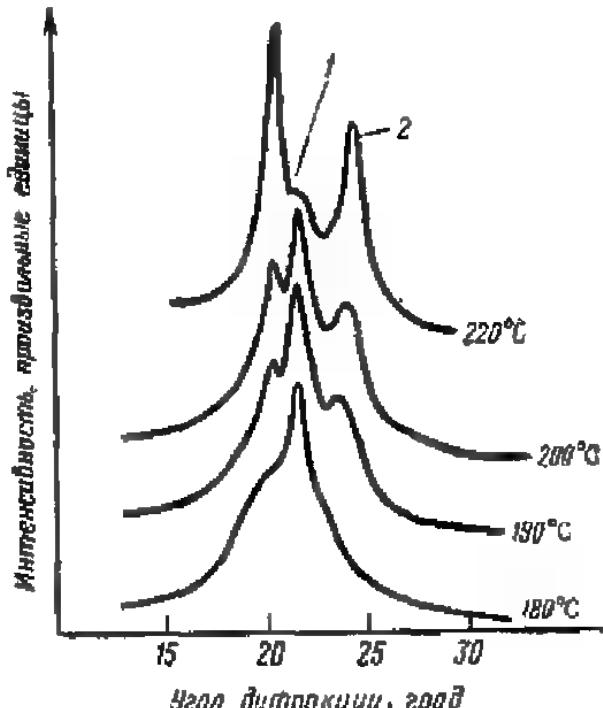


Рис. 8.4. Влияние нагревания на кристаллическую структуру полиамида [14].

Образцы выдерживали в течение 2 ч при температурах, указанных цифрами у соответствующих дифракционных кривых. 1 — кристаллическая структура; 2 — моноклинная структура

т. е. кинетику процесса разрушения структуры дальнего порядка. В рентгеновском спектрометре исследуемый образец можно термостатировать и записать дифракционные спектры при разных температурах. Некоторые рентгеновские спектрометры снабжены ЭВМ, которые облегчают расшифровку спектра. В тех случаях, когда структура кристалла известна, данный метод оказывается исключительно полезным при исследовании структурных переходов. В качестве примера на рис. 8.4 показаны структурные переходы, наблюдавшиеся в поликарбонате [14].

Крайние пики на дифракционных кривых характеризуют моноклинную кристаллическую фазу, центральный пик — кристал-

лическую фазу с гексагональной упаковкой. Эти дифракционные линии накладываются на широкую полосу, соответствующую аморфной фазе. Таким образом, данная система полиморфна: в ней существуют две кристаллические и одна аморфная фазы. Относительное содержание каждой фазы можно изменять, прокаливая образец.

Из рисунка видно, что структура кристаллической решетки изменяется от моноклинной до гексагональной. При помощи соответствующего анализа дифракционных спектров переходы между кристаллическими фазами можно изучать количественно.

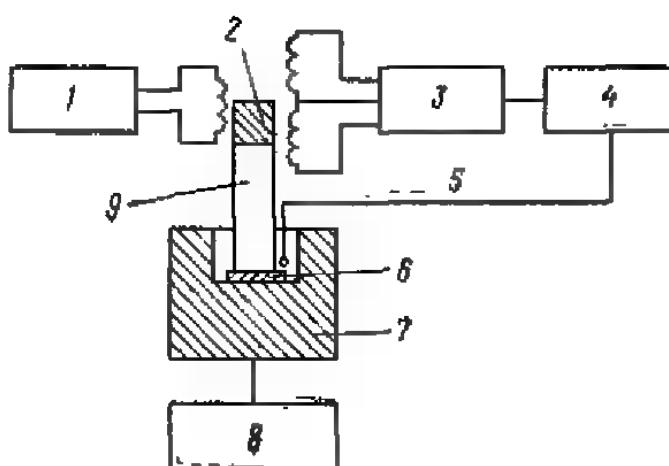


Рис. 8.5. Упрощенная схема дилатометра с записывающим устройством [15].

1 — р. ч.-генератор; 2 — ферритовый стержень; 3 — приемник; 4 — двухкоординатный самописец; 5 — термоизолирующая коробка; 6 — образец; 7 — медная подставка; 8 — устройство для программирования температуры; 9 — кремниевый стержень

Определение новых кристаллических структур — довольно трудоемкая задача. Чувствительность рентгеноструктурного метода достаточна только для исследования структур с дальним порядком. Кристаллиты с размером меньше  $\sim 25 \text{ \AA}$  по обычным рентгеноискательным спектрам представляют аморфную фазу.

Другим методом, позволяющим различать фазовые переходы со структурными изменениями от переходов, сопровождаемых замораживанием молекулярного движения, служит дилатометрия. Дело в том, что перестройка кристаллической решетки обязательно характеризуется изменением свободного объема системы, как показано на рис. 8.1. Это верно для кристаллов как с дальним порядком, так и с ближним порядком. Резкий излом на кривой  $Y(T)$  (при постоянном давлении) указывает на структурный переход. Упрощенная схема автоматического дилатометра изображена на рис. 8.5 [15]. Стержень из расплавленного кремния соприкасается с образцом. Изменение объема приводит к продольному сдвигу стержня. С помощью линейного преобразователя, питаемого от р. ч.-генератора, сме-

спектра видно, что наибольшее изменение диэлектрической проницаемости (ес действительной компоненты) происходит в области температур, памного меньших точки плавления (примерно  $-50^{\circ}\text{C}$ ). Это означает, что в температурном интервале между  $-50$  и  $-35^{\circ}\text{C}$  вращение молекул метилхлороформа практически не затруднено, хотя вещество находится в твердом состоянии (I). Диэлектрическая проницаемость в жидким состоянии (III), как следует из спектра поглощения, даже меньше, чем у пластического кристалла (II). Ниже  $-50^{\circ}\text{C}$  вращение молекул замораживается, и диэлектрическая проницаемость резко падает до значения  $\sim 2,5$ . Снижение проницаемости указывает на то, что в данных условиях поляризация системы очень слабая, причем движение диполей C—Cl полностью замораживается.

### Ядерный магнитный резонанс

Очень эффективными методами изучения вращений отдельных фрагментов и молекул соединений в твердом состоянии могут служить анализ формы широкой линии спектра ЯМР или метод спинового эха (см. гл. 5). Самый простой способ состоит в исследовании влияния температуры на ширину линий или вторых моментов спектров ЯМР. Вторые моменты линий ЯМР определяют как

$$\langle \Delta \mathcal{H}^2 \rangle = \int (\omega - \omega_0)^2 G(\omega - \omega_0) d(\omega - \omega_0), \quad (8.18)$$

где  $G(\omega - \omega_0)$  — функция гауссовой линии,  $\omega$  — резонансная угловая частота. Если известна функциональная зависимость формы широкой линии ЯМР спектра от напряженности магнитного поля (см. гл. 5), второй момент вычисляют по формуле [27]

$$\langle \Delta \mathcal{H}^2 \rangle = -\frac{1}{3} \int (\mathcal{H}_0 - \mathcal{H})^3 G'(\mathcal{H}) d\mathcal{H} / \int (\mathcal{H}_0 - \mathcal{H}) G'(\mathcal{H}) d\mathcal{H}, \quad (8.19)$$

где  $\mathcal{H}$  — напряженность магнитного поля,  $\mathcal{H}_0$  — резонансная напряженность магнитного поля,  $G'(\mathcal{H})$  — производная спектральной линии.

Вращение фрагментов приводит к усреднению зависящих от ориентации диполь-дипольных взаимодействий. В результате этого происходит сужение линий и уменьшение вторых моментов. Величина второго момента непосредственно связана с временем ядерной спин-спиновой релаксации [28]:

$$T_2 \approx \frac{2}{\gamma_n} \langle \Delta \mathcal{H}^2 \rangle^{1/2}, \quad (8.20)$$

где  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение для ядра.

Более надежную информацию о вращении фрагментов молекул и фазовых переходах в твердых телах можно получить, из-

измеряя методом спинового эха (см. гл. 5) времена ядерной спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксаций. Ранее было показано, что время ядерной спин-решеточной релаксации  $T_1$  характеризует энергетический обмен между спинами ядер и решеткой. Время спин-спиновой релаксации  $T_2$  характеризует энергетический обмен (взаимодействие) между спинами ядер. Влияние молекулярной подвижности на время спин-решеточной релаксации описывается временем корреляции  $\tau_c$  ядерного магнитного резонанса, которое определяется статистическими флуктуациями внутреннего (локального) магнитного поля на ядрах. Корреляция статистических флуктуаций внутреннего поля  $\mathcal{H}_1$  в моменты времени  $t$  и  $t + \tau$  характеризуется величиной

$$\langle \mathcal{H}_1(t) \mathcal{H}_1(t + \tau) \rangle_{av} = \langle \mathcal{H}^2(t) \rangle_{av} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right). \quad (8.21)$$

Время корреляции и положение минимума на графике температурной зависимости времени ядерной магнитной релаксации связаны между собой. В точке минимума между  $\tau_c$  и резонансной частотой  $\omega_0$ , определяемой по методу спинового эха (см. гл. 5), существует соотношение [28]

$$\tau_c \approx (4\pi\omega_0)^{-4}. \quad (8.22)$$

Для вычисления времени корреляции можно воспользоваться также температурной зависимостью времени спин-спиновой релаксации. В точке  $T_2$  имеем [28]

$$\tau_c \approx 2\pi T_2. \quad (8.23)$$

Кроме определения  $T_1$  и  $T_2$  полезную информацию дает измерение времен релаксации  $T_{1\rho}$  и  $T_{2\rho}$  вращения скелета [29]. Время  $T_{1\rho}$  измеряют следующим образом. Импульс внешнего поля в перпендикулярном направлении с последующим сдвигом по фазе на  $90^\circ$  ориентирует вектор намагниченности образца вдоль радиочастотного поля  $\mathcal{H}_1$  (см. рис. 5.10 гл. 5). Через промежуток времени  $t$  подле  $\mathcal{H}_1$  выключают и записывают сигнал ЯМР. Амплитуда сигнала изменяется во времени по экспоненциальному закону  $\exp(-t/T_{1\rho})$ . Таким образом, величину  $T_{1\rho}$  получают из графика зависимости амплитуды сигнала от времени, построенного в полулогарифмическом масштабе. Время  $T_{1\rho}$  обычно измеряют при разных значениях напряженности поля  $\mathcal{H}_1$ . Кривая температурной зависимости времени  $T_{1\rho}$  имеет минимум. В точке этого минимума напряженность поля  $\mathcal{H}_1$  связана с  $\tau_c$  приближенным соотношением [29]

$$\tau_c \approx \frac{2\pi}{\gamma\mathcal{H}_1} \text{ (в точке минимума } T_1\text{).} \quad (8.24)$$

тических уровней кристалла по сравнению с изолированной молекулой, что является результатом взаимодействия центров решетки, переходящих друг в друга при трансляции. Член  $M^0(K)$  представляет расщепление энергетических уровней, обусловленное трансляционно-неэквивалентными молекулами решетки. Эта величина содержит  $h$  составляющих, где  $h$  — число молекул в элементарной ячейке кристалла. Расщепление энергетических уровней кристалла обнаружено экспериментально спектроскопическими методами; его называют давыдовским расщеплением [42].

Кратко рассмотренный здесь теоретический подход был впервые разработан в 1931 г. Френкелем [41], а затем развит Давыдовым [42]. Он основан на предположении, что межмолекулярные взаимодействия малы по сравнению с внутримолекулярными энергиями связей и поэтому могут быть учтены по теории возмущений.

### Электронно-колебательные состояния. Иллюстративный пример: димерный комплекс

В случае невзаимодействующих молекул полная волновая функция системы, зависящая от координат электронов ( $r$ ) и ядер ( $R$ ), может быть представлена, согласно принципу Борна — Оппенгеймера, в виде произведения [43]

$$\psi(r, R) = \Phi(r, R)\phi(R), \quad (8.34)$$

где  $\Phi(r, R)$  — электронная волновая функция, соответствующая определенной конфигурации ядер. В функции  $\Phi(r, R)$  координаты являются параметрами, не переменными. Разделение электронного и ядерного движений возможно для невзаимодействующих молекул, поскольку расстояния между электронными уровнями энергии намного больше, чем между колебательными. В случае взаимодействующих молекул разность энергий между расщепленными взаимодействием электронными уровнями по порядку величины обычно равна колебательной энергии. Поэтому приближение (8.34) оказывается несправедливым. Для простоты рассмотрим только две взаимодействующие молекулы А и В и предположим, что их взаимодействие имеет полностью обменный характер, как, например, между двумя ароматическими молекулами. Волновые функции возбужденного состояния этой системы в соответствии с (8.34) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi_{A^*B} &= \Phi_A^*(r_A, R_A)\Phi_A(r_A)\Phi_B(r_B, R_B)\Phi_B(R_B), \\ \Psi_{AB^*} &= \Phi_A(r_A, R_A)\Phi_A(R_A)\Phi_B^*(r_B, R_B)\Phi_B^*(R_B), \end{aligned} \quad (8.35)$$

где звездочка соответствует возбужденному состоянию. Полную волновую функцию строят из  $\Psi_{A^*B}$  и  $\Psi_{AB^*}$

$$\Psi = \Psi_{A^*B} + \Psi_{AB^*} \quad (8.36)$$

Разность энергий состояний  $\Psi_{A^*B}$  и  $\Psi_{AB^*}$  определяется энергией взаимодействия между молекулами. Если взаимодействие имеет только обменный характер, то

$$E_{\text{exch}}(R) = 2 \langle \Psi_{A^*B} | \hat{H}_{AB} | \Psi_{AB^*} \rangle, \quad (8.37)$$

где  $\hat{H}_{AB}$  — гамильтониан взаимодействия,  $R$  — расстояние между молекулами.

В полной волновой функции (8.36) координаты электронного и ядерного движений не разделены; вследствие их взаимодействия возникают комбинированные электронно-колебательные (вибронные) состояния [45].

При произвольном характере взаимодействия полную волновую функцию системы из двух молекул ( $A$ ,  $B$ ) можно искать в виде комбинации

$$\begin{aligned} \Psi = & \Phi_A^*(r_A, R_A) \Phi_B(r_B, R_B) \alpha(R_A, R_B) + \\ & + \Phi_A(r_A, R_A) \Phi_B^*(r_B, R_B) \beta(R_A, R_B), \end{aligned} \quad (8.38)$$

где функции  $\alpha$  и  $\beta$ , зависящие только от координат ядерной подсистемы, удовлетворяют уравнению

$$(\hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}_{AB}) \Psi = E \Psi. \quad (8.39)$$

В предельных случаях:

$$\text{сильное взаимодействие } \beta(R_A, R_B) = \pm \alpha(R_A, R_B),$$

$$\text{слабое взаимодействие } \alpha(R_A, R_B) = \varphi_A^*(R_A) \varphi_B(R_B),$$

$$\beta(R_A, R_B) = \varphi_A(R_A) \varphi_B^*(R_B).$$

Волновая функция (8.38) эквивалентна функции (8.31), если последней учесть зависимость коэффициентов  $B_\mu^g$ , т. е.  $\alpha$  и  $\beta$ , от координат ядер.

Потенциальные энергии основного и возбужденного состояний определяются выражениями

$$\begin{aligned} V(R_A) &= \frac{1}{2} k (R_A - R_A^0)^2, \\ V^*(R_A) &= V_0 - k \Delta R_A (R_A - R_A^0) + \frac{1}{2} k (R_A - R_A^0)^2, \end{aligned} \quad (8.40)$$

где  $k$  — силовая постоянная гармонического потенциала,  $V_0$  — вертикальный потенциал возбуждения,  $\Delta R_A = R_A^* - R_A^0$  (рис. 8.19). Величины  $R_A^0$  и  $R_A^*$  определяют равновесные положения молекулы  $A$  соответственно в основном и возбужденном состояниях.

электромагнитную энергию. Таким образом, область дисперсии характеризуется как такая область, где происходят взаимные переходы между состояниями механических осцилляторов и электромагнитным полем.

Аналогичная картина дисперсии фотонно-экзитонного взаимодействия приведена на рис. 8.23, б. Здесь пунктирные линии — зависимости величин волнового вектора экзитона и свободного фотона (которые пропорциональны соответствующим импульсам) от энергии. Если бы кристалл был совершенным и полностью жестким, в точке пересечения пунктирных линий (0) происходило бы поглощение фотона и образование экзитона. Однако такое экзитонное состояние снова переходит в основное состояние при испускании поглощенного фотона. Следовательно, между фотонной и экзитонной системами происходили бы осцилляции, не сопровождаемые результатирующими поглощением энергии. Поэтому необходимо учесть обмен энергией между экзитонным состоянием и колебаниями решетки. В результате такого взаимодействия состояния экзитонов и фотонов, вообще говоря, могут смешиваться. Смешанные фотонно-экзитонные состояния называют поляритонами [51]. Согласно изложенным представлениям, при поглощении решеткой фотона образуется поляритон  $P_1$ . При рассеянии поляритон  $P_1$  превращается в поляритон  $P_2$ , а его состояние приближается к чисто экзитонному. В результате процесса рассеяния поляритон передает решетке энергию, т. е. происходит испускание фононов. Представленная здесь картина эквивалентна классическому процессу превращения энергии излучения в механическую энергию элементарных осцилляторов.

Таким образом, поляритон — смешанное фотонно-экзитонное состояние, которое похоже на состояние фотона вдали от области дисперсии и которое близко к экзитонному в пределах области дисперсии, отвечающей пересечению дисперсионных кривых фотонного и экзитонного состояний.

### Конфигурационное взаимодействие состояний кристалла

В правильную волновую функцию основного состояния молекулы, как правило, всегда входят в какой-то степени волновые функции возбужденных состояний (см. гл. 6 и 7). Это смешение возбужденных и основного состояний называют конфигурационным взаимодействием (КВ). Полагают, что оно обусловлено не равными нулю матричными элементами оператора межмолекулярных взаимодействий. С учетом конфигурационного взаимодействия волновая функция основного состояния кристалла имеет вид

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2,$$

где  $\Phi_0$  — детерминантная волновая функция, построенная из молекулярных орбиталей основного состояния,  $\Phi_1$  — экситонная волновая функция, отвечающая однократному возбуждению,  $\lambda_1$  — соответствующий коэффициент смесшения,  $\psi_2$  — экситонная волновая функция, отвечающая возбуждению двух молекул системы,  $\lambda_2$  — соответствующий коэффициент смесшения.

На учете конфигурационного взаимодействия основан метод рассмотрения основного коллоктивного состояния кристалла, причем коэффициенты смесшения служат характеристиками межмолекулярных (вандерваальсовых) взаимодействий. Так же как в теории молекул, этот подход не является единственным. В теории кристаллов с успехом используют и метод Хартри — Фока, который мы обсуждали ■ гл. 4. Не останавливаясь на этой проблеме детально, отметим, что вандерваальсовые силы можно полностью интерпретировать в терминах коллоктивных состояний кристалла [52]. По-видимому, различие поляризуемостей молекул и кристаллов также можно объяснить при помощи представления о коллоктивных состояниях кристалла. При этом для вычисления поляризуемости не возникает необходимости рассматривать внутреннее поле Лорентца ■ диэлектрика. Показано [52], что для кубических кристаллов теория экситонов с учетом конфигурационного взаимодействия приводит ■ первом приближении к классическому уравнению Лорентца — Лоренца (см. гл. 2). Поляризуемость идеального кристалла кубической симметрии определяется выражением

$$\alpha = \alpha_0 \left[ 1 - 4\pi N \frac{\alpha_0}{3\gamma} \right]^{-1},$$

где  $\alpha_0$  — поляризуемость молекулы или атома,  $N$  — общее число молекул,  $\gamma$  — объем элементарной ячейки.

### Захват и ионизация экситонов

Выше при рассмотрении возбужденных состояний в твердых телах предполагалось, что структура кристалла полностью периодическая, т. е. кристалл не имеет дефектов. Схематически такую решетку можно представить в виде совокупности эффективных потенциальных ям одинаковой глубины. Движение экситона, представляющего связанные электрон ■ дырку, в такой периодической системе является свободным. Однако в решетке реального твердого тела имеются вакансии, дислокации, примеси. Поэтому в общем случае на экситон действуют разные эффективные потенциалы. Можно выделить два основных типа дефектов решетки. Для одной категории дефектов эффективный потенциал ниже, чем периодический потенциал, а для другой — выше. Эти два типа дефектов схематически изображены на

номики фотоумножителя и фазового детектора регистрируется только голубое фосфоресцентное свечение.

Применение моющего луча лазера позволяет непосредственно возбудить триплетное состояние ( ${}^3B_{2u}$ ) кристаллического антрацена, т. е. получить триплетные экситоны. Показано [62], что запаздывающее голубое фосфоресцентное свечение появляется после освещения красным излучением лазера вследствие флуоресценции из синглетного состояния, которое образуется при рекомбинации двух триплетных экситонов. Столкновение триплетных экситонов ( ${}^3B_{2u}$ ) приводит к образованию синглетного

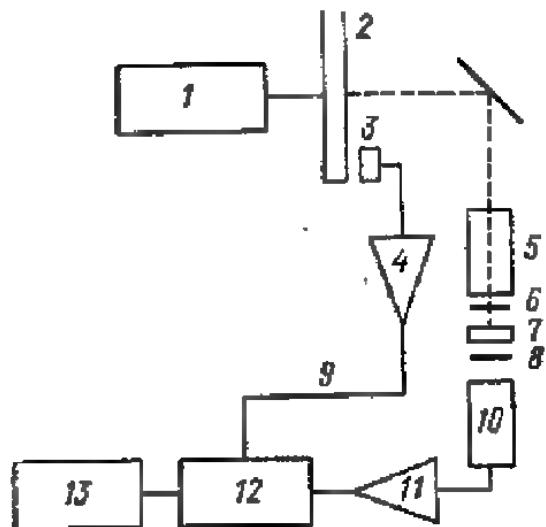


Рис. 8.28. Схема установки для измерения времени жизни и диффузии триплетных экситонов [61].

1 — гелий-неоновый лазер; 2 — прерыватель; 3 — фотоэлемент; 4, 11 — усилители; 5 — микроскоп; 6 — красный фильтр; 7 — образец; 8 — голубой фильтр; 9 — сигнал сравнения; 10 — фотоумножитель; 12 — дискриминатор; 13 — самописец.

экситона ( ${}^1B_{2u}$ ), который в свою очередь переходит в основное состояние с испусканием голубого излучения. «Бимолекулярный» характер этого процесса подтверждается тем фактом, что интенсивность голубого излучения (при не очень высокой интенсивности) пропорциональна квадрату интенсивности луча лазера [62].

### Измерение времени жизни триплетных экситонов

Среднее время жизни триплетных экситонов можно измерить методом часточного прерывания, широко применяемым при изучении кинетики реакций [63]. В промежутках между импульсами луча лазера можно определить зависимость от времени полной (интегральной) интенсивности голубого флуоресцентного свечения  $I_\mu$ . Типичная кривая изображена на рис. 8.29. Когда время освещения, которое выбирают равным темновому времени, почти совпадает с временем жизни триплетного экситона, полная интенсивность флуоресценции должна быстро изменяться. Если же время экспозиции слишком мало или слишком велико по сравнению с временем жизни экситона, интенсивность

флуоресценции не зависит от времени освещения. Кинетические уравнения в этом случае имеют вид

$$\frac{dN}{dt} = aI_F - k_1 N, \quad 0 \leq t \leq t_0, \quad (8.61)$$

$$\frac{dN}{dt} = -k_1 N, \quad t_0 \leq t \leq 2t_0,$$

где  $t_0$  — время прерывания в освещении,  $N$  — концентрация экситонов,  $I_F$  — интенсивность падающего излучения лазера,  $a$  — коэффициент поглощения,  $k_1$  — константа скорости мономолекулярного распада экситонов.

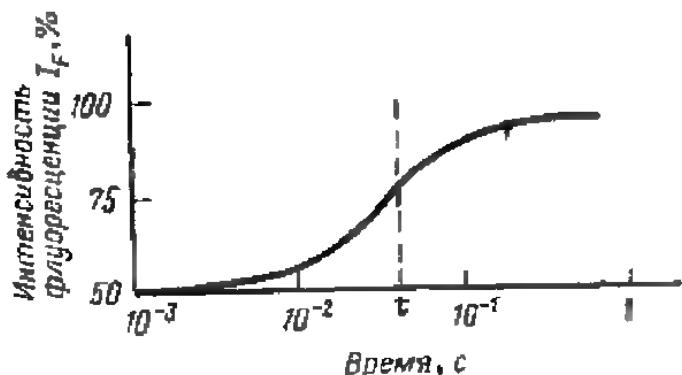


Рис. 8.29. Временная зависимость интенсивности голубого флуоресцентного послесвечения, вызванного соударением триплетных экситонов, в интервале прерывания лазерного возбуждения [61].

Полная интенсивность голубого флуоресцентного излучения, обусловленного столкновением триплетных экситонов, равна [61]

$$I_F = \int N(t) dt. \quad (8.62)$$

Форма кривых интенсивности излучения описывается уравнением

$$\frac{I_F}{I_F(\infty)} = 1 - \frac{\ln(k_1 t_0 / 2)}{k_1 t_0}. \quad (8.63)$$

где  $I_F(\infty)$  — интенсивность флуоресцентного излучения при постоянном освещении, т. е. когда  $t_0 = 0$ .

### Измерение коэффициента диффузии триплетных экситонов

Коэффициент диффузии триплетных экситонов связан с плотностью потока экситонов. Величина последнего определяется из решения общего кинетического уравнения

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \operatorname{div} j = -k_1 N - k_2 N + aI_0, \quad (8.64)$$

в этом случае энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости узкая; кроме того, между обеими зонами имеются много уровней примесных центров. В органических молекулярных кристаллах такая щель широкая. Хотя дефектами кристалла всегда захвачено некоторое количество электронов, их концентрация недостаточна для объяснения сравнительно

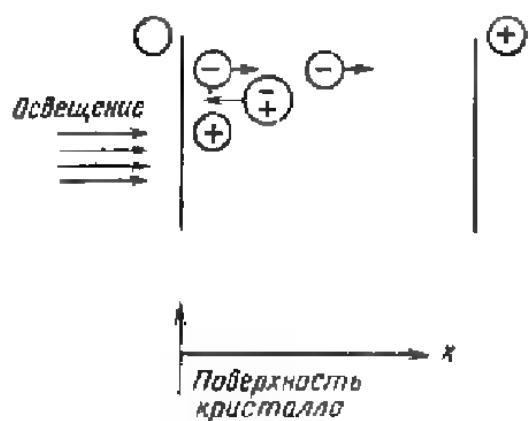
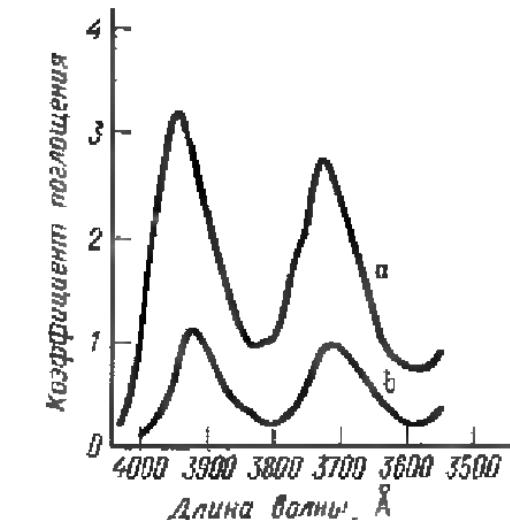


Рис. 8.35. Ионизация экситона на поверхности кристалла.

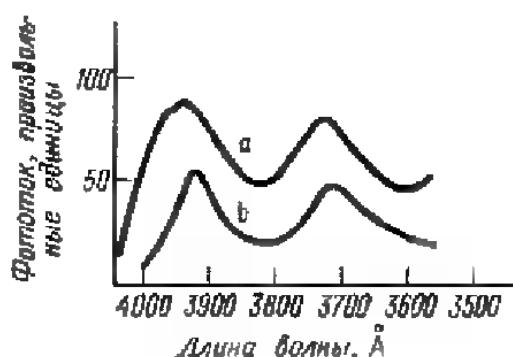


Рис. 8.34. Спектры поглощения и фотопроводимости кристаллического антрацена [75].

больших наблюдаемых стационарных фототоков. Таким образом, главной задачей теории здесь является объяснение механизма образования носителей заряда при освещении твердых тел.

Графики зависимости фотопроводимости органических твердых тел от длины волны света аналогичны спектрам поглощения. Эту аналогию демонстрирует рис. 8.34, на котором изображены спектры поглощения и фотопроводимости кристаллического антрацена для случаев, когда падающий свет поляризован вдоль осей *a* и *b* кристалла [75]. Как видно из сопоставления соответствующих кривых, максимумы коэффициента поглощения совпадают с максимумами фототока.

Возникновение фотоносителей в органических твердых телах можно последовательно объяснить в рамках теории экситонов. В разд. 8.2 было показано, что экситоны можно рассматривать как водородоподобные системы, состоящие из электрона и дыр-

ки. Согласно теории Френкеля, электрон и дырка прочьо связаны и радиус пары электрон — дырка находится в пределах молекулярных размеров. В теории Ванье предполагается, что пара электрон — дырка слабосвязанная; ее радиус, вообще говоря, может достигать 100 Å. Большинство органических твердых тел соответствует промежуточному случаю между этими двумя пределами (см. разд. 8.2). Из сказанного очевидно, что существование экситонов влечет за собой возникновение носителей заряда вследствие диссоциации пар электрон — дырка. Такой процесс всегда возможен, как было продемонстрировано в разд. 8.2 на простом примере димерного комплекса. Диссоциация экситонов на электроны и дырки, движение которых некоррелированно, наиболее вероятна на химических и физических примесях, поскольку энергия связи экситона здесь меньше, чем на регулярных местах кристалла. Такие примеси имеются прежде всего на поверхностях кристалла. Экспериментальные данные и теоретические исследования указывают на то, что в чистых молекулярных кристаллах фотоносители возникают главным образом на поверхностях [75, 76]. Схематически этот процесс изображен на рис. 8.35. Диффундируя через кристалл путем перескоков, экситоны достигают поверхности, где образуются электроны и дырки. Стационарный процесс диффузии экситонов в кристалле, одна из поверхностей которого равномерно освещается, описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\epsilon I_0 \exp(-\epsilon x) - N(x) + D \frac{d^2 N(x)}{dx^2} = 0, \quad (8.77)$$

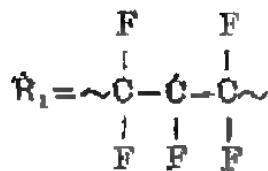
где  $\epsilon$  — коэффициент поглощения,  $I_0$  — интенсивность падающего излучения, экспоненциально убывающая в зависимости от расстояния  $x$ ,  $N(x)$  — концентрация экситонов,  $D$  — коэффициент диффузии экситонов. Скорость образования фотоносителей принимается пропорциональной потоку экситонов на поверхность ( $x = 0$ ):

$$\frac{dN_s}{dt} \sim \Phi = \left[ \frac{d^2 N(x)}{dx^2} \right]_{x=0} D = I_0 \left( 1 + \frac{1}{\epsilon \lambda} \right)^{-1}, \quad (8.78)$$

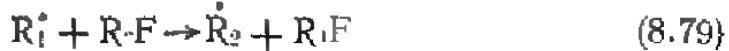
где  $\lambda = (Dt)^{1/2}$  — средняя диффузионная длина для экситона,  $N_s$  — концентрация носителей заряда.

Изучая зависимость стационарного фототока от коэффициента диффузии, можно определить диффузионную длину  $\lambda$ . Стационарный фототок соответствует равновесию между процессами образования, рекомбинации и захвата носителей заряда и обратно пропорционален скорости образования носителей заряда. Экспериментальные исследования [75] показали, что для чисто органических монокристаллов зависимость между обратными величинами фототока и коэффициента поглощения является линейной.

Другая типичная реакция в твердой фазе, в которой участвуют полимерные радикалы, — отрыв атома от соседней цепи. В качестве примера рассмотрим реакцию, которой подвергаются радикалы политетрафторэтилена, содержащие неспаренный электрон на конце цепи. После облучения политетрафторэтилена образуются только цепочечные радикалы



Радикалы с неспаренным электроном на конце цепи стабилизируются лишь при облучении окисленных цепочечных радикалов УФ-излучением или рентгеновскими лучами по реакции, рассмотренной в гл. 7, причем происходит захват радикалов  $\dot{R}$  с неспаренным электроном у концевого атома. При повышенной температуре или при облучении высокозенергетическими квантами эти радикалы отрывают атом фтора от соседней полимерной цепи, образуя радикалы с неспаренным электроном в середине цепи:



Эти реакции объясняют, почему политетрафторэтилен устойчив к термическому разрушению и довольно неустойчив к облучению [87].

### Реакции заряженных частиц в твердых телах

Активными инициаторами реакций должны быть заряженные частицы — ионы, электроны и дырки, поскольку они создают сильные электростатические поля, действующие на нейтральные молекулы. Приближающийся ион — значительной степени изменяет поляризуемости и кулоновские интегралы молекул. Известно много газофазных процессов между ионами и молекулами [94], которые непосредственно исследовались методом масс-спектрометрии.

Поведение заряженных частиц в твердых телах нельзя проследить непосредственно; можно лишь исследовать косвенные эффекты — обусловленную этими частицами диэлектрическую поляризацию или другие электрические эффекты. В гл. 3 указывалось, что электроны и дырки можно обнаружить, измеряя электропроводность. Согласно изложенному в предыдущем разделе, для изучения электронов и дырок, образуемых при освещении или под действием квантов высокой энергии, пригодны методы измерения фотопроводимости и проводимости, индуци-

рованной излучением. Присутствие электронов и дырок в твердом теле обнаруживают по люминесцентному свечению, обусловленному их рекомбинацией. Носители заряда, высвобождаемые из ловушек в твердых телах, можно определить, измеряя термостимулированный ток (см. гл. 3) [95].

На основании теории экситонов предполагают, что образование некоррелированных пар электрон — дырка происходит

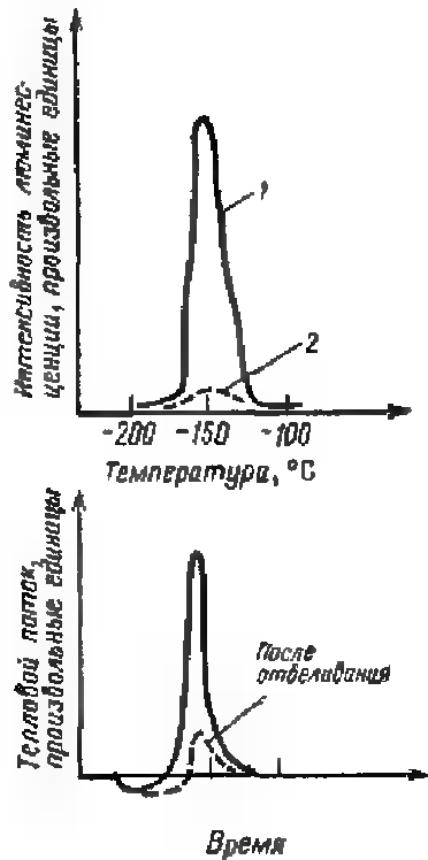


Рис. 8.42. Кривая радиотермолюминесцентного светления и калометрическая кривая облученного при  $-196^{\circ}\text{C}$  радиоактивным  $^{60}\text{Co}$  поливинилацетата [96]  
1 — до освещения, 2 — после освещения

при ионизации экситонов на дефектах или вследствие экситон-экситонных соударений (см. разд. 8.3). Очевидно, что в чисто молекулярных кристаллах ионы отсутствуют. Когда такой кристалл подвергают действию энергии какого-либо внешнего поля, в нем образуются экситонные состояния, которые в свою очередь приводят к возникновению носителей заряда на поверхностях кристалла, а также на дефектах и примесях; в случае совершенных кристаллов носители заряда рождаются в результате столкновения экситонов. Протекание таких процессов доказано экспериментально (см. разд. 8.3).

Гусаковская и сотр. [96] получили экспериментальные данные, указывающие на то, что носители заряда играют существенную роль при инициировании процесса полимеризации в твердом состоянии. Винилакетат и диметакрилат бутандиола

27. Andrew E. R., Phys. Rev., **91**, 425 (1953).
28. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., **74**, 679 (1948); Douglass D. C., Jones G. P., J. Chem. Phys., **45**, 956 (1966).
29. Slichter C. P., Alton D., Phys. Rev., **135A**, 1099 (1964).
30. Sauer J. A., Saba R. G., Macromol. Sci., **A3**, 1217 (1969).
31. McCull D. W., Falcone D. R., Trans. Farad. Soc., **66**, 262 (1970).
32. Hedvig P., J. Polym. Sci., **C 33**, 315 (1971).
33. Colombino P., Degregori I., Mayrone L., Trossi L., De Benedetti S., Nuovo Cimento, **18**, 632 (1960).
34. Коварский А. Л., Аркина С. Н., Вассерман А. М., ВМС, **12**, 38 (1970).
35. Тальрозе В. Л., Франкевич Е. ІІ., ДАН СССР, **129**, 859 (1959); Франкевич Е. Л., Тальрозе В. Л., ФТТ, **3**, 180 (1961).
36. Alger R. S., Anderson T. H., Webb L. A., J. Chem. Phys., **35**, 49 (1961); Никольский В. Г., Бубен Н. Я., ДАН СССР, **134**, 49 (1961).
37. McCrone W., Polymorphism in «Physics and Chemistry of Organic Solid States» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1965, Vol. II, p. 725; Duffet L., Répertoire des Composés Organiques Polymorphiques, De Sot, Liège, 1942.
38. Hardy Gy., Varga J., Cser F., Periodica Polytechnica, Budapest, **10**, 171 (1966).
39. Kofler A., Z. Electrochem., **50**, 200 (1944).
40. Нокс Р., Теория экситонов, «Мир», М., 1966.
41. Frenkel J., Phys. Rev., **37**, 1276 (1931).
42. Давыдов А. С., ЖЭТФ, **18**, 210 (1948), см. также Давыдов А. С., Теория молекулярных экситонов, «Наука», М., 1968.
43. Born M., Oppenheimer J. R., Ann. Physik., **84**, 457 (1927).
44. Peierls R., Ann. Physik., **13**, 905 (1932).
45. Lefebvre R., Colloques Nat. du Centre de la Recherche Scientifique, Bordeaux, 1965, p. 89.
46. Wannier G. H., Phys. Rev., **52**, 191 (1937).
47. Knox R., J. Phys. Chem. Solids, **11**, 265 (1959).
48. Kuper G. C., Whitfield G. D. (eds.), Polarons and Exitons, Oliver and Boyd, London, 1963, p. 367, 373.
49. Займан Дж., Принципы теории твердого тела, «Мир», М., 1966.
50. Dexter D. L., Knox R. S., Excitons, Interscience Tracts on Physics and Astronomomy, Interscience, New York, 1965.
51. Агранович В. М., УФИ, **71**, 141 (1960).
52. Rice S. A., Jorster J., Exciton States in Molecular Crystals in «Physics and Chemistry of Organic Solid States» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1967, Vol. III.
53. Popo M., Kallmann H. P., Magnante P., J. Chem. Phys., **38**, 2042 (1963).
54. Бубен Н. Я., Гольданский В. Н., Златкович А. Ю., Никольский В. И., Раевский В. Г., ВМС, **9A**, 2275 (1967).
55. Windsor M. W., Luminescence and Energy Transfer in «Physics and Chemistry of Organic Solid State» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1965, Vol. II.
56. Förster T., Ann. Physik., **2**, 55 (1948); Förster T., Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Van den Hoek and Ruprecht, Göttingen, 1951.
57. Ferguson J., Austral. J. Chem., **8**, 160 (1965).
58. Dexter D. L., J. Chem. Phys., **21**, 836 (1953).
59. Terenin A., Discuss. Farad. Soc., **27**, 111 (1959). Terenin A., Ermolaev V., Trans. Farad. Soc., **52**, 1042 (1956); Ermolaev V., Terenin A., Uspolni Sovjet. Physics, **3**, 423 (1960) (English translation).
60. Glaeser R. M., Berry R. S., J. Chem. Phys., **44**, 3797 (1966).
61. Levine M., Jorster J., Szoke A., J. Chem. Phys., **45**, 1591 (1965).
62. Keptner R. G., Caris J., Avakian P., Abramson E., Phys. Rev. Letts., **10**, 400 (1963).

63. Melville H. W., Burnett G. M., in «Technique of Organic Chemistry» (eds. S. L. Friess, A. Weissberger), Interscience, New York, 1953, Vol. III, p. 138.
64. Avakian P., Merrifield R. E., Phys. Rev. Letts., 13, 541 (1964).
65. McClure D. S., Solid State Phys., 8, 1 (1959).
66. Van de Waals J. H., de Groot M. S., Mol. Phys., 2, 333 (1959).
67. Kottis P., Lefebvre R., J. Chem. Phys., 41, 379 (1964).
68. Hutchison C. A., Jr., Alagappan B. W., J. Chem. Phys., 34, 908 (1961).
69. Wasserman E., Snyder L. C., Yager W. A., J. Chem. Phys., 41, 1763 (1964).
70. de Groot M. S., Van der Waals J. H., Mol. Phys., 6, 545 (1963).
71. Hutchison C. A., Jr., The Triplet State, Cambridge Univ. Press, New York, 1967.
72. Graber D. R., Grimes M. W., Haug A., J. Chem. Phys., 50, 1623 (1969).
73. Hutchison C. A., Jr., Pearson G. A., J. Chem. Phys., 47, 520 (1967); Hutchison C. A., Jr., Kohle, B. E., J. Chem. Phys., 51, 3327 (1969); Ponte Conclaves A. M., Hutchison C. A., Jr., J. Chem. Phys., 49, 4235 (1968).
74. Le Blanc O. H., Jr., Conductivity in «The Physics and Chemistry of the Organic Solid State» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1967, Vol. III.
75. Steketee J. W., de Jonge J., Philips Research Rept., 17, 363 (1962); Avakian P., Abramson E., Kepler R. G., Carlis J. C., J. Chem. Phys., 39, 1127 (1963).
76. Eremenko V. V., Medvedev V. S., Solid State, Soviet Physics 2, 1426 (1961) (English translation).
77. Choi S. I., Rice S. A., J. Chem. Phys., 38, 366 (1963).
78. Silver M., Olness D., Swicord M., Zarnagin R. C., Phys. Rev. Letts., 10, 12 (1963).
79. Helfrich W., Schneider W. G., Phys. Rev. Letts., 14, 229 (1965).
80. Hedwalt J. A., Z. Anorg. Chem., 98, 57 (1916).
81. Герасимов Г. Н., Броук М. А., Громов В. Ф., Абкин А. Д., Хомиловский И. М., Матвеева А. В., Черняк И. В., ДАН СССР, 174, 386 (1967).
82. Devries K. L., Roylance D. K., Williams M. L., J. Polym. Sci., A1, 237 (1970).
83. Шурков С. И., Томашевский Е. Е., Закревский В. А., ФТТ, 3, 2841 (1961); Бугаев И. Ю., ДАН СССР, 140, 145 (1961).
84. Ермолаев В. К., Молин Ю. Н., Бубен Н. Я., Кинетика и катализ, 3, 58 (1962); Vocevovsky V. V., in Proc. 1st Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, Hungary, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1962.
85. Iwasaki M., Ichikawa T., Ohmori T., J. Chem. Phys., 50, 1984 (1969).
86. Hedvig P., Gál O., неопубликованные данные.
87. Hedvig P., J. Polym. Sci., A-1, 7, 1145 (1969).
88. Kiss L., Polgári S., Large Radiation Sources for Industrial Processes, International Atomic Energy Agency SM-123/40, 543 (1970).
89. Dole M., Keeling C. D., J. Am. Chem. Soc., 75, 6082 (1953); Dole M., Keeling C. D., Rose D. G., J. Am. Chem. Soc., 76, 4304 (1954).
90. Hedvig P., Europ. Polym. J., Suppl., p. 291 (1969).
91. Hedvig P., in Proc. 2. Tihany Symposium on Radiation Chemistry (eds. J. Dobó, P. Hedvig), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
92. Helfrich W., in «Physics and Chemistry of the Organic Solid State» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1967, Vol. III.
93. Ohnishi S., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 254 (1962); Корицкий А. Т., Молин Ю. Н., Шамшев В. Н., Бубен Н. Я., Воецковский В. В., ВМС, 1, 1182 (1959); Cracco F., Arvia A. J., Dole M., J. Chem. Phys., 37, 2449 (1962); Ohnishi S., Sugimoto S., Nitta I., J. Chem. Phys., 39, 2647 (1963).
94. Taitrose V. L., Pure Appl. Chem., 5, 455 (1962); Melton C. E., Mass Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, 1968.
95. Франкевич Е. Л., Успехи химии, 35, 1161 (1966).

- Колла — Болтона** уравнения 447  
**Комбинационного рассеяния спектроскопия** 309  
 деполяризация линий 312  
 стоксовые и антистоксовые линии 310  
 экспериментальная техника 313  
**Комбинационное рассеяние вынужденное** 315  
**Комптоновское рассеяние** 18, 89  
**Конфигурационное взаимодействие** 193, 536  
**Коррекциями волновой дуализм** 19, 28  
**Коулла — Коулла** диаграммы 512  
**Кремний** 194  
**Кристаллы**  
 жидкые 520  
 пластические 503  
**Кумарин** 555
- Лагранжа функция** 22  
**Лазеры** 61, 65, 74  
 газовые 67  
 подупроводниковые 69  
 твердотельные 65  
 с химической вакацкой 73  
**Ланде**  
 правило интервалов 200  
 фактор 35, 114, 202  
**Лапорта** правила 211  
**Лежандра** полиномы 32  
**Локализаций энергия** 479, 482  
**Локальный двойной резонанс** 367  
**Лоренца — Лоренца** формула 86  
**Лоренцева** форма линии в спектре ЭСР 120  
**Лоренцево** поле в диэлектрике 537
- Мазер** газовый 300  
**Малликена** анализ заселенности 387  
**Максимума перекрышки** принцип 323  
**Мак-Коннела** уравнение 404  
**Мак-Лечлана** метод расчета спиновой плотности 415  
**Массы**  
 дефект 223  
 поток 26  
**Матрица**  
 диагональная 581  
 обратная 582  
 сингулярная 581  
 транспонированная 582  
 эрмитова 683  
**Межъядерный** двойной резонанс 367  
**Метан** 291, 324, 385
- Мессбауэра**  
 спектроскопия 272  
 эффект 263  
**Метилберзол** 167  
**2 Метилбутан** 385  
**Микроволновая спектроскопия** 297  
 спектрометр 300  
**Многих** тел проблема 181  
**Многофотонная спектроскопия** 316  
**Молекулярные орбитали**  
 диаграммы 340  
 связывающие и разрывающие 318  
**Молекулярных орбиталей** метод (метод MO) 317, 385, 408, 412  
**Моменты** дипольные 301, 344, 391  
 мезомерные 345  
 перехода 226, 284, 288, 350  
 свободной пары 347  
 ■ связи 346  
 связь с ионностью 392  
**Морзе** потенциал 283  
**Мультиплетная** структура 198, 201, 206  
**Мультипольные** электрические и магнитные переходы 227  
**МЧПДП** метод 385
- Наименьшего** движущая принцип 473  
**Нафталин** 483, 385  
**Нафтацеп** 483  
**Независимых** π-электронов модель 328  
**Нематическая** фаза 500
- Оверкаузера** эффект 242  
**Обертоны** 285  
**Орбитали**  
 атома водорода 178  
 многоэлектронного атома 182  
 самосогласованного поля 189  
 связывающие и разрывающие 318  
 слайдеровские 190  
 хартри-фоковские 191  
**Оре** интервал 112  
**Осциллятор** гармонический и ангармонический 24, 283
- Паули** принцип 319  
**Пашека — Бека** эффект 204  
**Перекрывания** интеграл 318, 321  
**Пирез** 483  
**Паридии** 344, 366  
**Пиррол** 367  
**Планка**  
 постоянная 17  
 формула 18

Поляцены 352, 353  
 УФ-спектры 352  
 Полиморфизм 500  
**Полинга**  
 концепция электроотрицательности 386  
 принцип максимального перекрытия 323  
 Полимеризация твердофазная 569  
 Полиэтилен 152, 156, 435, 563  
**Поляризуемость**  
 взаимная атомов 342  
 комплексная диэлектрическая 511  
 связь — атом 342  
 связь — связь 343  
**Поляртон** 634  
**Порядок связи** 334, 337, 339  
**Потенциалы ионизации 1s-электронов в молекулах** 101, 389  
**Правила отбора** 208, 211, 229, 284, 286, 290, 291, 311, 349  
**Приближение независимых частиц** 182, 186  
**Принцип вариационный** 49, 317  
**Проводимость электронно дырочная** 142  
**Пропан** 385  
**Пропилен** 385  
*Пулицера и Харриса* метод вычисления электронного заряда атома 388

**Радикалы**  
 алифатические 430  
 аркилнитрокси 439  
 аркильные полимерные 434  
 ацкокси 434  
 ацтрапена 465  
 ароматические 443  
 неальтериантных углеводородов 461  
 нечетных альтериантных углеводородов 468  
 четных альтериантных углеводородов 446, 479  
 бензо-*д* 449  
 вычисление постоянной сверхтонического взаимодействия 406, 412  
 гамильтониан 401  
 лигидропиразина 468  
 дифенилпикрилгидразила 120  
 индексы свободной валентности  
 концепция энергии делокализации 484  
 — — локализации 478, 482  
 метильный 432  
 методы изучения спектров ЭСР 416  
 нафталина 453

**Радикалы**  
 окисные и перокисные 442  
 оксифенильные 466, 467  
 пентацена 457  
 перинафтина 460  
 перилера 457  
 полигидрофторэтилена 442  
 расщепление ярий в спектре ЭСР 416  
 реакции 470, 561  
 реакционная способность 476  
 сверхсопряжение 413  
 спиртовая плотность 403  
 тетрацена 457  
 трифенилметила 460  
 троицильный 462, 463  
 циклогексильцы 441  
 циклопентадиенила 461  
 циклобутильцы 441  
 фторалкильные 435  
 электронное строение в методе ВС 404  
**Радиотермолюминесценция** 134, 567  
**Ралиусы ковалентные атомов** 383  
**Разрешающая сила спектрометра** 214  
**Рассела — Саундерса** связь моментов 196  
**Рассеяние**  
 комптоновское 79, 89  
 релеевское 79, 83  
 фотонов связанными электронами 80  
**Релаксация**  
 диэлектрическая и механическая 509  
 спин-спиновая 236  
 ядерная спин-решеточная 235

**Самосогласованного поля приближение** (метод ССП) 187  
**Сверхтоническое взаимодействие** 118, 204, 402, 403  
 анизотропное диполь дипольное 403  
 квадрупольное 302  
**Ферми** (коагактивное, изограпное) 402  
**Спин** 90, 93  
**Связь ковалентная и ионная** 322, 346  
**Сера** 194  
**Стройной связи** приближение в теории Кристаллов 531  
**Следтера**  
 определитель 185  
 орбитали 191  
**Спектроскопического расщепления**  
 фактор (*g*-фактор) 203  
**Спинового эха** метод 238, 257

изучение связано со значительными трудностями. Эти трудности усугубляются из-за того, что в процессе быстрого развития в каждой области возникла собственная терминология, воспринимаемая иногда с трудом даже учеными, работающими в смежных разделах науки.

В связи со сказанным следует несомненно приветствовать новаторское решение П. Хедвига написать книгу, в которой в доступной для химиков форме были бы описаны основные представления и понятия, используемые во всех современных приложениях квантовой теории к химическим исследованиям. Можно надеяться, что предлагаемый перевод на русский язык этой книги найдет обширную читательскую аудиторию.

При ее написании автор столкнулся со значительными вполне естественными трудностями. При этом он допустил ряд не имеющих принципиального значения неточностей, особенно при попытках упростить трактовку сложных физических представлений. При переводе замеченные неточности были по возможности исправлены. Трудности возникли также при переводе на русский язык технических терминов из весьма разнообразных областей. Здесь надо отметить, что после некоторых колебаний мы сохранили принятый автором термин «электронный спиновый резонанс» (ЭСР) вместо привычного — «электронный парамагнитный резонанс» (ЭПР) как более адекватно отражающий суть дела и позволяющий более четко дифференцировать различные радиоспектроскопические методы исследования.

Перевод предисловия автора к русскому изданию и первых трех глав выполнен М. А. Бродским, остальные главы переведены Э. Д. Германом.

А. М. Бродский

## *ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ*

Вообще я не люблю читать предисловий и тем более не люблю их писать. Однако я согласился написать предисловие для русского издания, чтобы пояснить советским читателям общие принципы построения моей книги.

Впервые столкнувшись с Проблемами квантовой теории, я сразу пришел к выводу, что она слишком математизирована. К настоящему времени опубликовано много прекрасных книг, посвященных как общим вопросам квантовой теории, так и специально квантовой химии. Однако мне кажется, что в них чрезмерное внимание уделяется математическим приемам, а экспериментальные методы, бурно развивавшиеся в последние десятилетия, часто рассматриваются независимо от общей теории.

Описания экспериментальных методов и способов получения результатов оказались разбросанными по различным монографиям и статьям. Чтобы получить о них общее представление, химикам необходимо упрощенное изложение, посвященное преимущественно общим идеям, экспериментальным методам и результатам, — не технике вычислений. Именно такой подход к изложению материала я называю «прикладной квантовой химией».

Есть еще одна причина, заставившая меня написать эту книгу. За время научной работы в области радиационной химии полимеров я понял, что сейчас исследования очень специализированы по областям науки. Широко распространено мнение, что с бурным развитием науки время энциклопедически образованных людей минуло. Я считаю, что это не совсем так. По роду своей профессии я сталкивался в СССР, странах Европы и в США со многими группами исследователей которые выполняли прекрасные работы, но тратили колоссальные усилия на то, чтобы ознакомиться с тематикой исследований в других лабораториях, занимающихся внешне отличными проблемами. Именно поэтому я решил осветить широкую область идей и экспериментальных методов — от элементарных частиц, из которых построены молекулы, до наиболее сложных органических твердых тел. Такой подход неизбежно должен был быть

В книге рассматриваются теоретические основы таких важнейших экспериментальных методов современной химии, как электронный и ядерный магнитные резонансы, методы химии позитрона и позитрония, мессбауэровская спектроскопия, фотоэлектронная спектроскопия и другие. Актуальность поставленной автором задачи несомненна, поскольку проникновение в сущность многих экспериментальных методов, оценивающихся каантромеханические представления, необходимо для современного исследователя.

Книга предназначена для широкого круга научных работников — химиков-органиков, физико-химиков, биофизиков, биохимиков, а также для преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

*Редакция литературы по химии*

X 20503-100  
041(01)-77 100—77

© Akadémiai Kiadó, Budapest 1976  
© Перевод на русский язык, «Мир», 1977

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА РУССКОГО ИЗДАНИЯ

Предлагаемая вниманию читателей книга венгерского ученого П. Хедвига «Прикладная квантовая химия» носит несколько необычное название. Существующие руководства, в которых рассматриваются приложения квантовой механики в химии, посвящены в основном собственно квантовой химии, под которой традиционно понимается расчет стабильных молекулярных систем — молекул, ионов и радикалов. Теоретические подходы в данной области уже в значительной мере устоялись. Существенное развитие связано лишь с разработкой оптимальных вариантов количественных расчетов с использованием ЭВМ и расширением числа исследуемых объектов. В результате новые учебники по квантовой химии часто во многих отношениях подобны своим предшественникам и отличаются лишь по форме изложения материала.

Однако расчет стабильных молекулярных систем не исчерпывает все те области химии, где используется квантовая теория. Большое значение имеют квантовые расчеты в химической кинетике — области, для которой в последние годы характерно значительное развитие теории. Без квантовой теории невозможно описание взаимодействия молекулярных систем с внешними полями. В то же время на этих взаимодействиях основаны широко используемые в химии методы исследования: ставшие уже привычными методы оптической спектроскопии и более новые — радиоспектроскопические методы, а также методы, опирающиеся на эффект Мессбауэра, применение лазеров, синхротронного излучения, пучков позитронов, мюонов и т. д. В настоящее время для понимания химических процессов, происходящих в конденсированной фазе, необходимо иметь представление о квантовой теории твердого тела.

Для описания перечисленных выше явлений следует ознакомиться почти со всеми областями современной квантовой физики, в том числе с релятивистской квантовой теорией. В каждой из указанных областей физики существуют хорошие, исчерпывающие руководства. Однако для большинства химиков их

может в области очень длинных волн, достигая даже миллиметрового и радиодиапазонов. Тепловое излучение можно измерить при очень низких температурах (2—3 К) при помощи молекулярных усилителей слабых шумов (мазеров). Эта методика эффективно используется в радиоастрономии.

Было выяснено, что спектральное распределение излучения черного тела имеет вид, изображенный на рис. 1.1, для любой температуры тела. В случае реальных тел, поглощение которых

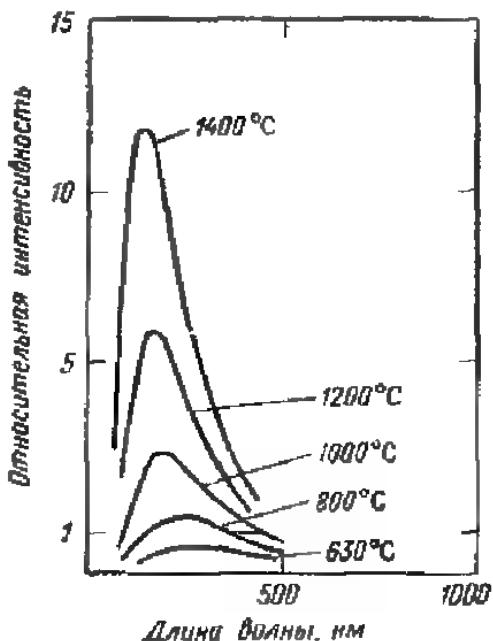


Рис. 1.1 Спектральное распределение излучения абсолютно черного тела при различных температурах.

отлично от единицы, законы теплового излучения несколько изменяются, однако в своих основных чертах они остаются теми же [1].

Спектральное распределение излучения абсолютно черного тела нельзя объяснить на основе классической термодинамики. Главная задача здесь заключается в определении того, как тепло стенок преобразуется в излучение полости. Должно существовать определенное ограничение для этого превращения, потому что, если бы вакуум в полости имел бесконечное число степеней свободы, т. е. бесконечную теплоемкость, тепловая энергия неограниченно преобразовывалась бы в радиацию, и соответственно плотность энергии излучения в полости была бы бесконечно большой и непрерывно смещалась в сторону коротких волн (ультрафиолетовая катастрофа). Термодинамическая задача может быть сформулирована так: какова теплоемкость вакуума [2]?

Эта задача может быть решена только в том случае, если, как установил в 1901 г. Планк [3], постулировать, что энергия,

излучаемая элементарными осцилляторами, не непрерывна. Чтобы удовлетворить экспериментальному спектральному распределению (рис. 1.1), энергия осцилляторов должна быть пропорциональна частоте излучения. Знаменитые квантовые поступаты Планка состоят ■ следующем:

$$E_n = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (1.1)$$

где  $E_n$  — энергия элементарных осцилляторов на стенках полости,  $n$  — целое число,  $\nu$  — частота излучения и  $h$  — постоянная Планка.

В вычислениях Планка средней энергии осциллятора при тепловом равновесии с излучением была использована статистика Максвелла — Больцмана:

$$\langle E_n \rangle_{av} = \frac{\int\limits_{n=0}^{\infty} E_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\int\limits_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}. \quad (1.2)$$

Учитывая квантовое условие (1.1), для спектрального распределения плотности энергии получаем выражение

$$\rho_E(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (1.3)$$

Данная формула хорошо согласуется с экспериментом. Полную плотность энергии излучения можно вычислить интегрированием уравнения (1.3). В результате получаем закон Стефана — Больцмана:

$$\rho_E = \int_0^{\infty} \rho(\nu) d\nu = AT^4. \quad (1.4)$$

Стефановскую константу  $A$  можно определить экспериментально, причем она зависит только от универсальных постоянных  $h$ ,  $k$  ■  $c$ . На развитие общих концепций современной химии значительное влияние оказали исторически важные идеи, возникшие при изучении излучения черного тела.

Между полем излучения и веществом при любой температуре существует взаимодействие. Химики, исследуя превращения веществ, часто пренебрегают тем фактом, что поле излучения всегда присутствует. Эта проблема становится все более и более важной при изучении химических реакций ■ конденсированной фазе.

## Спектры

Спектроскопия стала одним из наиболее мощных методов исследования, применяющихся в химии. На ее результатах — значительной мере базируется квантовая теория. Спектроскопические исследования основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Большинство изменений микроструктуры материи сопровождается электромагнитным излучением, а поглощение радиации всегда вызывает определенные изменения структуры.

Начало современной спектроскопии датируется 1885 г., когда Бальмер [4] установил, что расположение линий в спектре атомарного водорода в видимой и ближней ультрафиолетовой областях подчиняется определенной закономерности (серии Бальмера). Соответствующая математическая формула позже была обобщена Ридбергом и Ритцем [5]. Согласно этому соотношению, волновое число линий в спектре атомарного водорода определяется следующим образом:

$$\tilde{v} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1.5)$$

где  $\lambda$  — длина волны,  $R$  — постоянная Ридберга ( $109677,8 \text{ см}^{-1}$ ),  $n_1$  и  $n_2$  — целые числа, причем  $n_2 > n_1$ . Линейчатый спектр атомарного водорода хорошо аппроксимируется эмпирическим уравнением (1.5).

Спектр атомарного водорода нельзя объяснить в рамках классической физики. Если бы излучаемый свет генерировался классическими осцилляторами, то линии, отвечающие каждой серии, в шкале волновых чисел были бы эквидистантны в соответствии с гармониками основной частоты. Спектр, соответствующий формуле Ридберга (1.5), не может возбуждаться классическими осцилляторами.

С другой стороны, в 1914 г. Франк и Герц [6] наблюдали, что при бомбардировке газа ускоренными электронами энергия, обмениваемая между электронами и атомами газа, не непрерывна. Энергия передается от электронов атомам только при определенных электронных кинетических энергиях, которые, как было найдено, зависят от структуры атомов. В случае водорода эксперимент Франка — Герца показал, что порции энергии, которые поглощает атом, точно соответствуют частотам линий в спектре [7]. Поглощая энергию, атомы переходят в возбужденное состояние, причем энергия возбуждения может быть непосредственно измерена в эксперименте Франка — Герца. Сравнение с линейчатым спектром газа позволяет заключить, что энергия возбуждения  $\Delta E$  пропорциональна частоте соответствующей

линий спектра и имеет вид

$$\Delta E = h\nu, \quad (1.6)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка.

Только из этих экспериментальных данных, без использования какой-либо модели атома, можно сделать следующие выводы:

1. Атомы всегда поглощают энергию дискретными порциями, квантами.

2. Энергия, поглощаемая атомами (энергия возбуждения), может выделяться в виде электромагнитного излучения в соответствии с уравнением (1.6).

Таким образом, атомы надо рассматривать как осцилляторы, которые всегда излучают энергию квантами ( $\hbar\nu$ ), т. е. именно так, как это постутировал Планк для объяснения спектра абсолютно черного тела.

Однако такие осцилляторы не могут быть построены на основе законов классической физики.

### Фотоэффект

Фотоэффект был открыт Герцем [8] в 1887 г. Позднее, в 1890 г., Ленард [9] показал, что при освещении металлической поверхности мгновенно появляются фотоэлектроны. Было установлено также, что кинетическая энергия фотоэлектронов зависит не от интенсивности падающего излучения, а от его частоты.

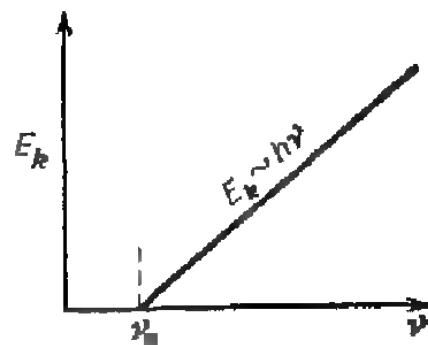


Рис. 1.2. Зависимость энергии от частоты при фотоэффекте.

Характерная кривая зависимости фототока от частоты падающего излучения (рис. 1.2) основана на весьма точных экспериментах Милликена [10]. Наклон этой кривой равен постоянной Планка  $\hbar$ . Пороговая частота  $\nu_0$ , при которой начинают появляться фотоэлектроны, зависит от исследуемого материала.

Для объяснения экспериментальных фактов, связанных с фотоэффектом, в 1905 г. Эйнштейн [11] ввел понятие светового кванта, позже названного фотоном. Световые кванты

также как функции импульсов. В этом случае вместо преобразований (1.28) должны быть использованы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &\rightarrow \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{p}, \\ \mathbf{r} &\rightarrow \hat{\mathbf{r}} = -\frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right). \end{aligned} \quad (1.40)$$

Соотношения (1.40) отвечают так называемому импульсному представлению. Соответствующее волновое уравнение дает волновую функцию  $\Phi(\mathbf{p})$ , которая зависит от импульса, а не от координат. Функции  $\Phi(\mathbf{p})$  и  $\psi(\mathbf{r})$  представляют фурье-преобразования друг друга. Формулы преобразования имеют вид [1]

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \hbar^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\mathbf{p}) \exp\left(\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right) d\mathbf{p}, \\ \Phi(\mathbf{p}) &= \hbar^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Мы получили другую формулировку принципа неопределенности Гейзенберга. Волновая функция, которая описывает состояние системы, может быть функцией либо координат, либо импульсов, но не той и другой величин одновременно. В квантовой теории чаще используют координатное представление, приводящее к более простым формулам.

Волновая функция  $\psi$  является комплексной величиной — не имеет непосредственного физического смысла. Согласно законам классической волновой теории, с физическим состоянием системы связана действительная величина  $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ . Функция  $\psi^*$  комплексно сопряжена  $\psi$ . Для  $\psi^* \psi$  можно вывести следующее уравнение непрерывности [1].

$$\frac{\partial (\psi^* \psi)}{\partial t} + \frac{\hbar}{2im} \nabla (\psi^* \nabla \psi - \nabla \psi^* \psi) = 0. \quad (1.42)$$

Уравнение (1.42) имеет такой же вид, как и уравнения непрерывности в гидродинамике и электродинамике. Поэтому  $\psi^* \psi$  можно рассматривать как плотность  $\rho_m$ , — второй член данного уравнения связывать с плотностью тока  $\mathbf{j}_m$ :

$$\begin{aligned} \rho_m &= \psi^* \psi, \\ \mathbf{j}_m &= \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \nabla \psi^* \psi). \end{aligned} \quad (1.43)$$

Шредингер первоначально интерпретировал эти величины как плотность массы и массовый поток. В соответствии с этой точкой зрения, например, электрон в молекуле представляется как

облако заряда с плотностью  $\psi^*\psi$ . Плотность заряда равна при этом  $e\psi^*\psi$ , где  $e$  — заряд электрона. Соответствующая плотность потока имеет вид

$$j_e = \frac{e\hbar}{2imc} (\psi^* \nabla \psi - \nabla \psi^* \psi), \quad (1.44)$$

где  $c$  — скорость света, которая необходима для правильной размерности  $j_e$ .

В современной квантовой теории общепринята вероятностная интерпретация величины  $\psi^*\psi$ , введенная Бориом [23]. В соответствии с ней функция  $\psi^*\psi$  рассматривается как плотность вероятности, т. е.  $\psi^*\psi dV$  — вероятность того, что частица, описываемая функцией  $\psi$ , локализована в объеме  $dV$ . Поэтому интеграл от  $\psi^*\psi$  по всему пространству должен быть равен единице:

$$\int_V \psi^* \psi dV = 1. \quad (1.45)$$

Таким образом, функции  $\psi$ , описывающие частицы, должны быть нормированы на единицу.

Из приведенных выше рассуждений следует, что корпускулярно-волновой дуализм вытекает из трактовки решения волнового уравнения Шредингера как «волны вероятности», а не как истинной волны. С точки зрения химии это важно, например, в связи с тем фактом, что в нуклеофильных реакциях реакционная способность молекул должна зависеть от электронных плотностей. Далее будет показано, что это утверждение в основном действительно оправдывается. В одних случаях электронные плотности могут быть определены экспериментально (при помощи ядерного магнитного резонанса, а для свободных радикалов — при помощи электронного спирнового резонанса), в других случаях их можно вычислить. В общем описанные процессы можно представить так: электрон может быть локализован в довольно большом объеме пространства, причем его полная энергия может проявляться сразу в каждом из элементов объема данной широкой области. Плотность вероятности делокализации равна  $\psi^*\psi$ .

Если суммировать приведенные выше аргументы, то становится понятным, что состояние микросистемы описывается уравнением Шредингера при помощи двух физических величин: полной энергии системы и волновой функции  $\psi$ , которая является функцией либо координат, либо импульсов. Используя (1.28), принципе можно построить уравнение Шредингера для любой системы, если известна потенциальная функция  $U(r)$ . На практике потенциальная функция микросистемы (атомы, электроны, ионы, радикалы) обычно точно не известна. Эти системы состоят

где  $p$  — импульс частицы ■  $m$  — ее масса. Соответствующий оператор Гамильтона, согласно преобразованиям (1.28), равен

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2, \quad (1.31)$$

где  $\hbar = \hbar/2\pi$ . Следовательно, уравнение Шредингера будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - E\psi = 0. \quad (1.32)$$

Решение этого уравнения представляет не зависящую от времени часть неограниченной трехмерной дебройлевской волны с частотой  $v = E/\hbar$  и длиной  $\lambda = \hbar/p$ .

Если потенциал отличен от нуля, решение соответствующего уравнения дает набор собственных функций  $\psi_1, \dots, \psi_n$  и набор энергий  $E_1, \dots, E_n$ . Состояния системы, описываемые  $\psi_1, E_1; \psi_2, E_2; \dots; \psi_n, E_n$ , называют стационарными состояниями.

Для иллюстрации рассмотрим простой одномерный гармонический осциллятор; он состоит из частицы, на которую действует идеально упругая сила. Кинетическая энергия осциллятора равна  $p^2/2m$ , и потенциал упругой силы составляет  $kx^2/2$ , где  $p$  — импульс,  $m$  — масса,  $k$  — упругая постоянная. Тогда функция Гамильтона представляется ■ виде

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2} kx^2. \quad (1.33)$$

Соответствующий оператор Гамильтона записывается следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2} kx^2. \quad (1.34)$$

Таким образом, в этом случае уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{kx^2}{2} \psi = E\psi. \quad (1.35)$$

Упругая постоянная  $k$  равна  $\omega^2$ , где  $\omega$  — угловая частота осцилляций.

Из решения уравнения (1.35) получаем выражение для энергий [1]

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.36)$$

которое точно соответствует квантовому постулату, введенному Планком для объяснения излучения абсолютно черного тела. Таким образом, энергия микроскопического (квантовомеханического) осциллятора не непрерывна, а пробегает полуцелые значения, кратные энергетическому кванту  $\hbar\omega$ . Основное состояние такого осциллятора при  $n = 0$  имеет энергию  $E_0 = 1/2\hbar\omega$ , называемую нулевой энергией.

Собственные функции будут следующими [1]:

$$\Psi_n(\xi) = \left( \frac{\sqrt{8/\pi}}{x^n n!} \right)^{1/2} H_n(\xi) \exp\left[-\frac{\xi^2}{2}\right], \quad (1.37)$$

где  $\xi = \sqrt{\beta x}$  и  $\beta = (2\omega m)/\hbar$ . В уравнении (1.37) функции  $H_n(\xi)$  — полиномы Эрмита, значения которых при различных  $n$  можно найти в специальных таблицах. Выпишем для иллюстрации функции  $H_n(\xi)$  низших степеней  $n$ :

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, & H_1(\xi) &= 2\xi, & H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, & H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12. \end{aligned} \quad (1.38)$$

Можно показать, что собственные функции (1.37), соответствующие четным  $n$ , — четные, а соответствующие нечетным  $n$  — нечетные. Это общее свойство собственных функций операторов

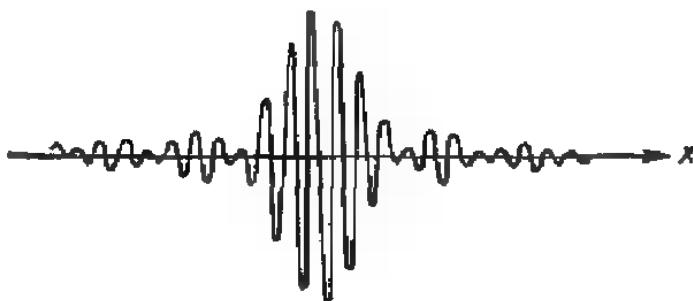


Рис. 1.3. Волновой пакет

Гамильтона, являющихся четной функцией квантовых переменных.

Таким образом, стационарное уравнение Шредингера дает набор собственных функций  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ , зависящих только от координат, и соответствующий набор полных энергий  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . Общее зависящее от времени решение можно записать следующим образом:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Psi_n(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_n t\right], \quad (1.39)$$

где  $a_n$  — весовые множители, определенные для каждой волны,  $\Psi_n(\mathbf{r})$  — собственные функции, полученные в результате решения уравнения Шредингера,  $E_n$  — собственные значения. Функция  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  представляет волновой пакет, который локализован в пространстве, как это показано на рис. 1.3.

До сих пор волновые функции рассматривались только как функции координат и времени. Однако их можно рассматривать

того, в силу принципа неопределенности (разд. 1.1) невозможно одновременное измерение координат и импульса, необходимое в соответствии с определением (1.53). Вместо выражения (1.53) используют два основных экспериментальных пути проверки, будут ли собственные значения (1.57) и (1.58) истинными. Одним из таких способов являются спектроскопические методы, которые основаны на том, что момент импульса всегда связан с энергией вращения. Соответственно энергетические уровни связанный частицы, имеющей кинетический момент импульса, отличны от уровней частицы с нулевым моментом. Примером служит вращательный спектр двухатомной молекулы. Энергия вращения двухатомной молекулы, имеющей момент инерции  $\Theta$ , равна

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta}. \quad (1.63)$$

В случае микросистем вместо  $L^2$  в соответствии с уравнением (1.57) следует записывать собственные значения оператора  $\hat{L}^2$ . В результате получаем

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (1.64)$$

Это уравнение в основном подтверждается вращательными спектрами, хотя энергия вращения несколько изменяется из-за колебаний молекул и центробежного искажения. Данная задача подробно обсуждается в гл. 6.

Эффект момента импульса проявляется также в линейчатом спектре атомов. В гл. 4 показано, что возбужденные состояния электрона в атоме водорода имеют момент импульса, соответствующий их орбитальному движению. Этот эффект четко проявляется в экспериментальных спектрах. Предположение о том, что момент импульса должен быть квантован, впервые сделано в 1913 г. Бором [30] в его планетарной модели атома. Это предположение было введено для того, чтобы разрешить «электродинамический парадокс», заключающийся в том, что, хотя классическая заряженная частица, движущаяся вокруг ядра, должна излучать энергию, ее орбита при этом не изменяется.

Другой очень важный способ измерения момента импульса связан с тем, что вращающаяся заряженная частица обладает магнитным моментом. Согласно основным законам электродинамики, ток в замкнутом контуре генерирует магнитное поле, которое ведет себя как магнитный диполь.

Магнитный дипольный момент системы можно вычислить при помощи выражения (1.43) для плотности потока вероятности и закона Био — Савара, известного из электродинамики.

Естественная единица микроскопического магнитного момента дается соответственно выражением:

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}, \quad (1.65)$$

где  $m$  — масса и  $e$  — заряд электрона. Значение  $\mu_0$ , даваемое уравнением (1.65), называется магнетоном Бора. Магнитный момент свободного электрона равен  $\mu_0$ , и момент любой системы электронов можно выразить через магнетон Бора. Частица или система, имеющие момент импульса, должны иметь и магнитный момент. Система с магнитным моментом  $\mu_m$  в магнитном поле  $\mathcal{H}$  имеет энергию

$$E_m = \mu_m \mathcal{H}. \quad (1.66)$$

Эту энергию можно определить путем измерения расщепления спектральных линий в магнитном поле (эффект Зеемана). В последние десятилетия на основе этих принципов развиты методы радиочастотного и микроволнового магнитного резонансов, которые подробно обсуждаются в гл. 3 и 5.

Энергия микрочастицы, имеющей момент импульса и магнитный момент, в однородном магнитном поле  $\mathcal{H}_0$  выражается следующим образом [31]:

$$E_m = m_l g_i \mu_0 \mathcal{H}_0, \quad (1.67)$$

где  $m_l$  — магнитное квантовое число, представляющее собственное значение компоненты оператора момента импульса вдоль  $\mathcal{H}_0$  и принимающее значения  $-l, -l+1, \dots, l$ ;  $g_i$  — фактор спектроскопического расщепления (множитель Ланде), который зависит от значения момента импульса;  $\mu_0$  — магнетон Бора.

Как легко видеть, кратность значений энергии в магнитном поле зависит от собственных значений оператора момента импульса. Значения  $l$  и  $m_l$  в принципе можно определить экспериментально, если измерить энергию спектроскопически. Экспериментальные данные оптической спектроскопии и измерений магнитного резонанса полностью согласуются с картиной, представленной выше. Хотя основную экспериментальную информацию о моментах импульса и магнитном моменте получают спектроскопическими методами, существуют и другие методы. Штерн и Герлах [32] в своем знаменитом эксперименте использовали неоднородное магнитное поле для отклонения потока частиц, обладающих магнитным моментом. Принцип метода показан на рис. 1.6. Пучок нейтральных атомов или молекул, проходя через сильно неоднородное магнитное поле, отклоняется в зависимости от ориентации моментов импульса частиц. Можно ожидать, что число ориентаций равно  $2l + 1$ , где  $l$  — квантовое число.

определенное уравнением (1.57). Частица, имеющая момент импульса  $\ell = 1$  (в единицах  $\hbar$ ), должна отклоняться в трех различных направлениях в соответствии со значениями  $m_l = -1, 0, 1$ . Фундаментальный результат эксперимента Штерна — Герлаха состоит в том, что пучок атомов серебра в основном состоянии отклоняется в двух направлениях, которые соответствуют значениям  $m_s = +\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ .

Этот эксперимент подтвердил предположение Гаудсмита и Уленбека [33] о существовании внутреннего момента импульса (спина) и магнитного момента электрона. Если в эксперименте

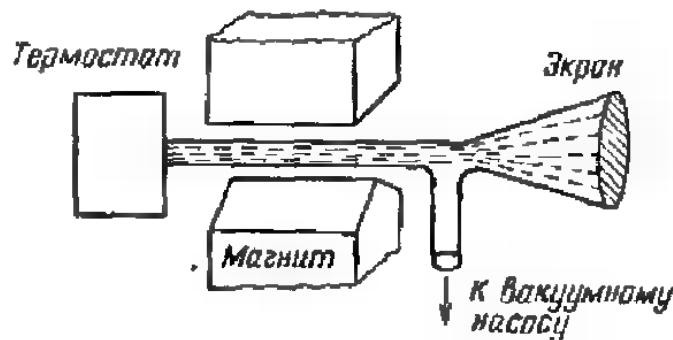


Рис. 1.6. Схема эксперимента Штерна—Герлаха.

Штерна — Герлаха атомы возбуждены (но не ионизованы), наблюдалась больше максимумов отклонения пучка соответственно значению суммарного момента импульса электронов.

Методы атомных и молекулярных пучков, основанные на этом принципе, успешно развивались, и в настоящее время возможно измерение ядерного магнитного момента так же, как и электронного [34]. Эти методы для химиков не представляют особого интереса — поэтому в этой книге не обсуждаются.

### Соотношение неопределенности для момента импульса

При помощи формализма операторной алгебры можно последовательно сформулировать принцип неопределенности. В соответствии с этим формализмом собственные значения двух произвольных операторов  $\hat{A}$  и  $\hat{B}$ , связанных с двумя динамическими переменными движения, могут быть определены одновременно, только если

$$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0. \quad (1.68)$$

Такие операторы называют коммутирующими. Например, оператор координат  $\mathbf{r}(x, y, z)$  (простое умножение) и оператор потенциальной энергии  $V(\mathbf{r})$  коммутируют:

$$\hat{\mathbf{r}}\hat{V} - \hat{V}\hat{\mathbf{r}} = 0. \quad (1.69)$$

В то же время, как отмечалось выше, операторы координат и импульсов не коммутируют:

$$\hat{r}\hat{p} - \hat{p}\hat{r} \neq 0. \quad (1.70)$$

Только коммутирующие операторы имеют общие собственные функции. В разд. 1.2 отмечалось, что в качестве динамических переменных могут быть выбраны либо координаты, либо импульсы. Только в случае свободных частиц оператор импульса коммутирует с гамильтонианом:

$$\hat{H}\hat{p} - \hat{p}\hat{H} = 0. \quad (1.71)$$

Операторы компонент момента импульса некоммутируют между собой:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x &= i\hat{L}_z \neq 0, \\ \hat{L}_z\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{L}_z &= i\hat{L}_y \neq 0, \\ \hat{L}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y &= i\hat{L}_x \neq 0. \end{aligned} \quad (1.72)$$

Однако оператор квадрата момента импульса коммутирует с оператором любой из его компонент:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{\mathbf{L}}^2 &= 0, \\ \hat{\mathbf{L}}^2\hat{L}_x - \hat{L}_x\hat{\mathbf{L}}^2 &= 0, \\ \hat{\mathbf{L}}^2\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{\mathbf{L}}^2 &= 0. \end{aligned} \quad (1.73)$$

Это означает, что возможно описание ориентированного состояния микросистемы при помощи собственных функций, соответствующих собственным значениям операторов  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и  $\hat{L}_z$  одновременно. Такими функциями являются  $Y_{l,m}$  в уравнениях (1.57) и (1.58). Физически это интерпретируется так, что одновременно могут быть известны абсолютная величина момента импульса и величина его проекции на определенное направление, причем две другие компоненты момента импульса остаются неопределенными. Это соответствует прецессионной модели, показанной на рис. 1.5. Проекции момента импульса на оси  $x$  и  $y$  увердяются в результате прецессии, и только абсолютная величина вектора  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$  и его  $z$ -компоненты остаются фиксированными.

Коммутационные свойства операторов непосредственно связаны с допустимой точностью измерений соответствующих собственных значений. В 1927 г. Гейзенберг [35] показал, что для дисперсий  $\Delta a$  и  $\Delta b$  двух динамических переменных  $a$  и  $b$  справедливо следующее неравенство:

$$\Delta a \cdot \Delta b \geq \frac{1}{2} |(ab - ba)_{av}|, \quad (1.74)$$

а дуальный набор векторов называют бра-векторами (bra-vectors) и обозначают

$$\langle \psi |.$$

Скалярное произведение кет-вектора  $|\psi_i\rangle$  и бра-вектора  $\langle\psi_j|$  определяется формулой

$$\langle\psi_j|\psi_i\rangle = \int \psi_i^* \psi_j d\mathcal{V}, \quad (1.102)$$

где интеграл берется по всему конфигурационному пространству, которое, как правило, многомерно, поскольку волновая функция может зависеть от большого числа переменных.

Волновые функции обычно нормируют на единицу. Для стационарных состояний можно получить следующее соотношение:

$$\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}, \quad (1.103)$$

где  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера, который равен единице при  $i = j$  и равен нулю при  $i \neq j$ . Векторы (собственные функции), для которых справедливо соотношение (1.103), называют ортонормированными

Векторное пространство волновых функций является линейным векторным пространством, потому что сложение двух векторов и умножение вектора на число приводят к новым векторам, принадлежащим этому же пространству. Очень важное свойство волновых функций состоит в том, что произвольная функция может быть разложена в ряд Фурье по набору волновых функций  $\psi_1, \dots, \psi_n$ . Единственным условием существования этого разложения является выполнение для функции  $f(t)$  такого же граничного условия, как и для волновых функций  $\psi_i$ . Ряд Фурье имеет вид

$$f(\tau, t) = \sum_i c_i \psi_i(\tau, t), \quad (1.104)$$

где  $c_i$  — коэффициенты разложения. Аналогичное выражение является совершенно общим в классической теории колебаний. Если  $\psi_1, \dots, \psi_n$  — моды колебаний струны, то произвольное колебание  $f(t)$  можно представить в виде разложения в ряд Фурье по этим нормальным модам.

Коэффициенты разложения  $c_i$  можно вычислить интегрированием. Используя приведенные выше обозначения векторов, эти коэффициенты можно выразить следующим образом:

$$c_m = \langle \psi_m(t) | f(t) \rangle. \quad (1.105)$$

Когда все рассматриваемые функции  $f(t)$  могут быть разложены по базисным функциям  $\psi_1, \dots, \psi_n$ , говорят, что функции

$\psi_1, \dots, \psi_n$  покрывают  $n$ -мерное векторное пространство. Простым примером служит трехмерное пространство, которое покрывается единичными векторами, направленными по осям координат.

Волновые функции уравнения Шредингера определены ■ таким комплексном векторном пространстве, в котором определено скалярное произведение двух векторов, равное некоторому числу. Такое бесконечномерное пространство называют гильбертовым пространством [41].

Принцип суперпозиции и его интерпретация в гильбертовом пространстве очень важны для квантовой химии. В гл. 6 обсуждается пример волновой функции связанного электрона в молекуле, которая представляется ■ виде разложения в ряд Фурье по атомным волновым функциям (атомным орбиталам). В этом случае гильбертово пространство, в котором определены собственные функции (векторы) всей молекулы, покрывается собственными атомными функциями.

### Матричное представление уравнения Шредингера

Стационарное уравнение Шредингера в операторной форме имеет вид

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i,$$

где  $\psi_i$  — собственные функции и  $E_i$  — соответствующие собственные значения энергии оператора Гамильтона  $\hat{H}$ . В реальных случаях волновые функции представляются в виде разложения в ряд Фурье по базисным функциям  $\varphi_i$ :

$$\psi_i = \sum_{l=1}^n c_{il} \varphi_l. \quad (1.106)$$

Это соотношение можно записать в матричной форме следующим образом [42]:

$$\psi_i = \Phi \mathbf{C}_i, \quad (1.107)$$

где

$$\Phi = \varphi_1, \varphi_2, \dots,$$

$$\mathbf{C}_i = \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ c_{3i} \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (1.108)$$

Матричная форма оператора Гамильтона  $\hat{H}$  в базисе функций  $\varphi_i$  следующая:

$$\mathbf{H} = \Phi^+ \hat{H} \Phi, \quad (1.109)$$

соответствующую эйнштейновскую вероятность  $B_{ik}$  можно определить при условии, что известны собственные функции  $\psi_i$  и  $\psi_k$ .

В спектроскопии интенсивность спектральных линий обычно характеризуется силой осциллятора

$$f_{ik} = \frac{2m}{3\hbar^2} (E_k - E_i) \mu_{ik}^2, \quad (1.98)$$

где  $m$  — масса электрона,  $E_i, E_k$  — энергии,  $\mu_{ik}$  — дипольный момент перехода между состояниями  $i$  и  $k$ .

Относительную силу осциллятора можно экспериментально определить из спектра. Эйнштейновские вероятности выражаются через силу осциллятора следующим образом:

$$B_{ik} = \frac{\pi}{m\hbar\nu_{ik}} f_{ik}, \quad (1.99)$$

$$A_{ik} = \frac{v_{ik}^2}{mc^3} f_{ik}. \quad (1.100)$$

### Когерентное излучение

У систем, близких к тепловому равновесию, скорость поглощения всегда выше скорости индуцированного излучения. Это происходит из-за того, что, хотя соответствующие вероятности



Рис. 1.8. Инверсная заселенность энергетических уровней

равны  $B_{ik} = B_{ki}$ , заселенности уровней существенно различаются. Поэтому также среднее число обусловленных индуцированным излучением переходов с более низких уровней (большие заселенности) на более высокие будет всегда больше числа переходов с высших уровней (меньшие заселенности). Однако можно создать систему, которая не является термодинамически равновесной. Для такой системы возможна ситуация, когда среди пары энергетических уровней уровень с большей энергией более заселен, чем уровень с меньшей энергией (инверсная заселенность) (рис. 1.8). В этом случае поглощение может подавляться индуцированным излучением, и система будет излучать

когерентную радиацию, так как излучение составляющих синхронизуется полем излучения. На этом принципе основано действие оптического квантового генератора — лазера [39] (см. гл. 2).

Инверсная заселенность энергетических уровней приводит к необходимости введения изменений в определение температуры системы. Температура определялась при помощи закона распределения Больцмана следующим образом:

$$T = \frac{E_h - E_l}{k \ln \left( \frac{N_l}{N_h} \right)}. \quad (1.101)$$

Такое определение дает положительную температуру только в том случае, когда высшие энергетические уровни менее заселены, чем низшие:  $N_l > N_h$ . Для системы связанных электронов, имеющих инверсную заселенность энергетических уровней, температура становится отрицательной. Это возможно только при неравновесных условиях, однако отрицательная температура поддерживается довольно долго, если система достаточно хорошо изолирована от окружающей среды.

## 1.5. ФОРМАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

В этом разделе кратко рассмотрены формальные методы квантовой теории. Наша задача заключается в том, чтобы познакомить читателя с основными терминами, необходимыми для понимания статей по квантовой химии. Подход автора здесь, как и всюду в данной книге, состоит в следующем: книга предназначена для химика, желающего понять только главные идеи и результаты и не стремящегося проводить самостоятельно все необходимые вычисления. Более глубокие знания по излагаемым вопросам можно получить из специальной литературы.

### Векторная интерпретация волновых функций

Из линейности и однородности уравнения Шредингера следует справедливость принципа суперпозиции для волновых функций, который гласит: если  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$  — решения данного уравнения Шредингера, то их любая линейная комбинация также является решением этого уравнения. Поэтому волновые функции можно рассматривать как векторы в многомерном комплексном пространстве; в этом пространстве каждый вектор имеет сопряженный ему вектор. Следуя Дираку [40], один набор этих векторов (волновых функций) называют кет векторами (ket-vectors) и обозначают

$|\Psi\rangle$ ,

Здесь  $\omega$  — угловая частота,  $t$  — время,  $\mathcal{E}$  и  $\mathcal{H}$  — векторы распространения электрического и магнитного полей соответственно,  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, зависящий от фазовой скорости  $c'$  или длины волны  $\lambda$  следующим образом:

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c'} . \quad (2.2)$$

Вектор  $\mathbf{k}$  совпадает с направлением распространения волны. Обычно вектор  $\mathbf{k}$  бывает комплексным, причем действительная

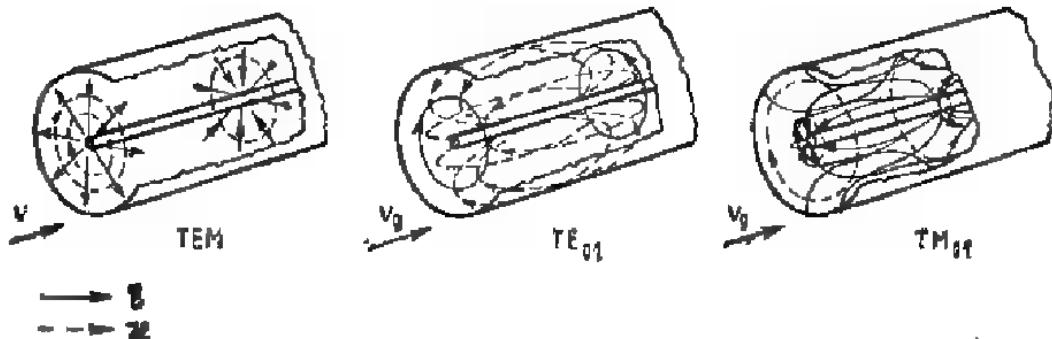


Рис. 2.1. Моды ТЕМ, ТЕ, ТМ.

часть зависит от фазовой скорости распространения в соответствии с уравнением (2.2), а минимая часть характеризует поглощение волн.

В свободном пространстве векторы электрического и магнитного полей перпендикулярны друг другу и направлению распространения волны. Однако в замкнутом пространстве (например, в волноводе или резонаторе) могут существовать различные моды колебаний, для которых  $\mathcal{E}$  и  $\mathcal{H}$  не обязательно перпендикулярны направлению распространения. В этом случае мы выделяем поперечные электрические (TE) и поперечные магнитные (TM) моды, соответствующие определенной ориентации электрического и магнитного полей по отношению к направлению распространения. Основные типы этих колебаний показаны на рис. 2.1.

Напряженности определяются из следующих общих волновых уравнений [1]:

$$\nabla^2 \mathcal{E} = \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2},$$

$$\nabla^2 \mathcal{H} = \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial t^2}, \quad (2.3)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость и  $\mu$  — магнитная проницаемость среды, в которой распространяется волна,  $c$  — скорость света в вакууме.

Поляризация волны определяется ориентацией вектора ее электрического поля. В свободном пространстве вектор  $\mathcal{E}$  ТЕМ-моды может быть фиксирован в плоскости, перпендикулярной направлению распространения. Тогда говорят, что волна линейно-поляризована. Если вектор  $\mathcal{E}$  вращается в этой плоскости, то волну называют циркулярно-поляризованной, или поляризованной по кругу. Линейно-поляризованную волну всегда можно разложить на право- и правополяризованные компоненты.

Таким образом, в свободном пространстве электромагнитная волна определяется частотой  $\nu$ , волновым вектором  $\mathbf{k}$  и состоянием поляризации.

Хорошо известно, что электромагнитные волны переносят энергию. Плотность энергии электромагнитной волны имеет следующий вид:

$$\omega = \frac{1}{8\pi} (e\mathcal{E}^2 + \mu\mathcal{H}^2). \quad (2.4)$$

Эта энергия может быть превращена в тепло или в механическую работу. Величина перенесенной энергии в единицу времени через единицу площади выражается через вектор Умова — Пойтигла, который в свободном пространстве имеет вид

$$\mathcal{P} = \frac{c}{4\pi} (\mathcal{E} \times \mathcal{H}). \quad (2.5)$$

Величина  $\mathcal{P}$  представляет поток плотности энергии волны, который направлен перпендикулярно векторам  $\mathcal{E}$  и  $\mathcal{H}$ .

В гл. 1 было показано, что при взаимодействии с веществом на микроскопическом уровне электромагнитное излучение ведет себя аналогично потоку частиц. Элементарная кориускула электромагнитного излучения — фотон имеет энергию  $\hbar\nu$  и импульс  $\hbar\mathbf{k}$ . Как показывают основные эксперименты (разд. 1.1), электромагнитное поле квантовано, т. е. вместо классических уравнений Максвелла и волновых уравнений (2.3) должны использоваться новые уравнения. Это составляет предмет отдельной области квантовой теории, называемой квантовой электродинамикой [2].

Согласно квантовой электродинамике, поток линейно-поляризованного электромагнитного излучения рассматривается как пучок частиц (фотонов) с энергией  $\hbar\nu$  и импульсом  $\hbar\mathbf{k}$ . Поток можно разложить на компоненты, поляризованные по кругу, причем соответствующие фотоны имеют определенное значение проекции момента импульса. Момент импульса фотона равен единице (в единицах  $\hbar$ ). Это означает, что для фотонов справедлива статистика Бозе — Эйнштейна. Существование момента импульса у фотонов (циркулярно-поляризованного излучения или микроволн) экспериментально доказано [3] путем измерения

закручающего момента, возникающего при прохождении циркулярно-поляризованного излучения через материю.

Из концепции существования фотонов вытекает, что макроскопическая плотность энергии [уравнение (2.4)] представляет интенсивность пучка фотонов, — не энергию отдельных фотонов. С увеличением интенсивности электрического и магнитного полей число фотонов растет, но энергия отдельного фотона  $\hbar\nu$  остается неизменной. С увеличением же частоты  $\nu$  энергия фотонов возрастает. По этой причине частотный спектр электромагнитного излучения рассматривается во всех случаях взаимодействия этого излучения с микроматерией. При изучении взаимодействия фотонов с атомами, ионами или молекулами основной величиной оказывается относительная величина энергии фотонов по отношению — собственным значениям энергии данной системы.

### Основные интервалы энергий фотонов

Спектр электромагнитного излучения условно разделяют на следующие основные области:

1. *Длинные радиоволны*. В эту область входят частоты от нескольких килогерц до  $\sim 10^8$  Гц, которые соответствуют энергии фотонов  $10^{-10}$ — $10^{-6}$  эВ. Эта энергия намного ниже тепловой энергии при комнатной температуре ( $kT \approx 10^{-2}$  эВ) и не может вызывать какие-либо химические или физические изменения в молекулах. Однако ориентационная энергия электрического и магнитного диполей во внешних полях оказывается величиной того же порядка, что и тепловая энергия. Это дает возможность использовать длинные радиоволны для изучения диэлектрических релаксационных явлений в органических жидкостях — твердых телах. Из изменения диэлектрических свойств в зависимости от частоты или температуры можно получить важную информацию о дипольных моментах молекул и физической структуре жидкостей и твердых тел. Данный метод, известный как диэлектрическая спектроскопия, обсуждается в гл. 8.

2. *Короткие радиоволны*. Эта область отвечает частотам от 1 до 300 МГц и соответствует фотонам с энергией  $10^{-8}$ — $10^{-6}$  эВ. Хотя излучение с частотами из этой области не вызывает никаких химических изменений, в последнее время оно очень часто используется в органической химии, поскольку величина энергии магнитных ядер в сильных магнитных полях имеет такой же порядок. Соответствующая техника исследований, известная как ядерный магнитный резонанс (ЯМР), обсуждается — гл. 5 и 6. Метод ЯМР широко применяют для определения и изучения органических структур.

3. *Микроволновая область*. Волны с частотой от 3000 МГц до дальней инфракрасной области (100 000 МГц) называют микро-

волнами. Соответствующая энергия фотонов лежит в пределах  $10^{-5}$ — $10^{-3}$  эВ. При помощи таких фотонов могут быть вызваны переходы между вращательно-колебательными уровнями молекул (гл. 6). Область 10 000—20 000 МГц также используется для возбуждения переходов между энергетическими состояниями с различными проекциями спинов неспаренных электронов (т. е. свободных радикалов) в сильном магнитном поле. Этот важный метод — электронный спиновый резонанс — стал основным инструментом при изучении свободных радикалов и парамагнитных комплексов; он обсуждается в гл. 3 и 7.

4. *Инфракрасная область*. Данная область отвечает длинам волн от 0,75 мкм до 1 мм. Соответствующая энергия фотонов лежит в интервале 1— $10^{-3}$  эВ. В этой области находятся энергии вращательного и колебательного движений большинства молекул и их фрагментов. Поскольку постоянная Больцмана равна  $k = 1,25 \cdot 10^{-4}$  эВ/К, тепловая энергия  $kT$  при обычных температурах также попадает в эту область. Инфракрасная спектроскопия, основанная на соответствующих переходах, также стала одним из главных методов определения структуры органических молекул; она обсуждается ■ гл. 6.

Первое указание о химическом воздействии электромагнитного излучения было получено ■ инфракрасном диапазоне частот (для биологических систем). Однако ■ этой области энергия фотонов также слишком мала для того, чтобы непосредственно индуцировать изменения химической структуры органических молекул.

5. *Видимая область*. Это классическая область спектроскопии. Область длин волн, отвечающая видимому свету, сравнительно мала: от 4000 Å (0,4 мкм) до 7500 Å (0,75 мкм). Соответствующая энергия фотонов составляет 2—4 эВ. Такую энергию имеют наиболее слабосвязанные в атомах, ионах или молекулах электроны. Поэтому спектроскопия в видимой области является важным методом изучения электронной структуры атомов, ионов и молекул. В органической химии этим методом исследуют один из основных классов комплексных соединений — комплексы с переносом заряда.

Энергия видимого света достаточно велика для того, чтобы вызывать некоторые реакции в биохимических объектах (фотосинтез) и других системах (фотография). Однако обычно этой энергии недостаточно для разрыва химической связи.

6. *Ультрафиолетовая область*. Эта область отвечает длинам волн от 100 до 4000 Å. Соответствующая энергия фотонов лежит в пределах 5—50 эВ и достаточно велика для того, чтобы обуславливать физические ■ химические изменения в некоторых органических молекулах. При помощи ультрафиолетовой спектроскопии может быть исследована электронная структура

Система энергетических уровней, между которыми происходят переходы в рубиновом лазере, создается из уровней ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , которыми легирована матрица  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Энергетические уровни ионов  $\text{Cr}^{3+}$  расщепляются внутренним электрическим полем кристалла, причем получается трехуровневая схема, подобная показанной на рис. 2.4. Эти системы называют трехуровневыми твердотельными лазерами.

Накачиваемая мощность, необходимая для действия рубинового лазера, составляет  $\sim 10$  кВт. Для накачки обычно ис-

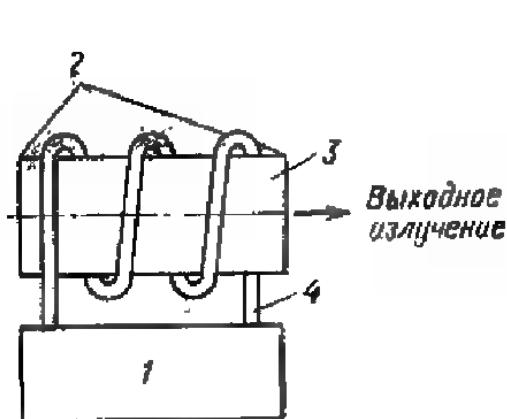


Рис. 2.6. Рубиновый лазер.  
1—устройство для накачки; 2—зеркала;  
3—рубиновый стержень, 4—импульсная лампа.

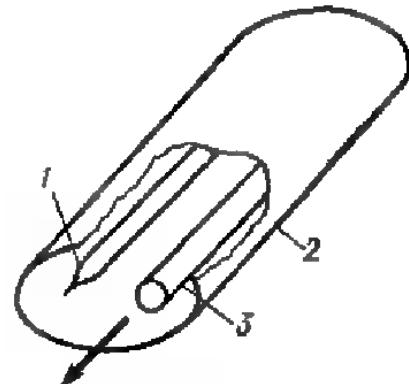


Рис. 2.7. Рубиновый лазер с эллиптическим резонатором.  
1—газоразрядная трубка, 2—эллиптический резонатор, 3—рубиновый стержень.

пользуют ксеноновую импульсную лампу. Она дает желто-зеленый свет с длиной волны 5500 Å, необходимый для накачки. Испускается красный свет с длиной волны от 6943 до 6934 Å.

Рубиновые лазеры обычно работают в импульсном режиме, однако их можно использовать и в непрерывном режиме. При этом достигается выходная мощность порядка 1 Вт. Рубиновый лазер имеет наиболее высокую выходную мощность среди всех типов известных в настоящее время лазеров (пиковая мощность до  $10^{10}$  Вт для импульсов длительностью 20 нс).

В настоящее время применяют высокомощные рубиновые лазеры с эллиптическим резонатором. Схема такого прибора приведена на рис. 2.7. При помощи эллиптических зеркал свет накачивающей газоразрядной трубки фокусируется на рубиновом стержне.

В другом важном типе твердотельных парамагнитных лазеров в качестве активного элемента служат ионы неодима  $\text{Nd}^{3+}$ , внедренные в различные матрицы. В этом случае для получения инверсной заселенности используется четырехуровневая схема (рис. 2.8), в которой инверсная заселенность поддерживается между двумя выделенными уровнями 2 и 3, тогда как

переход  $1 \rightarrow 4$  обусловливается накачкой. Эта система имеет то преимущество, что в ней в течение вынужденного излучения электроны не попадают непосредственно в основное состояние, что позволяет снизить мощность накачки по сравнению с необходимой в трехуровневых системах. Типичный доступный четырехуровневый твердотельный лазер — это лазер на вольфрамате кальция с добавками неодима, который излучает в инфракрасной области (длина волны 1,06 мкм). Излучение большинства твердотельных лазеров лежит в инфракрасной области.

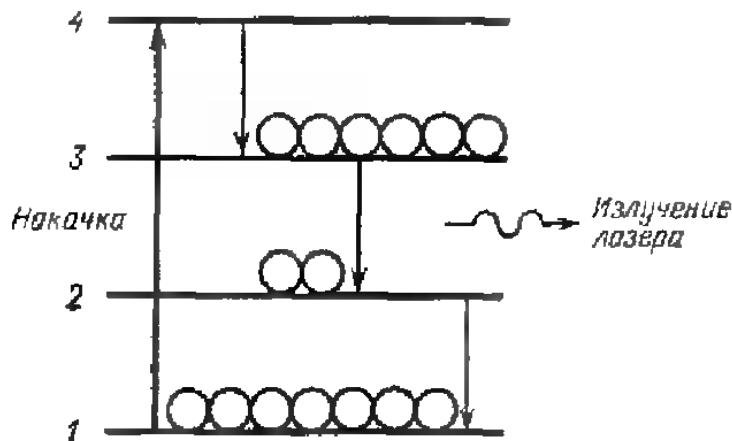


Рис. 2.8 Четырехуровневая лазерная схема.

**Газовые лазеры.** В газовых лазерах инверсная заселенность электронных энергетических уровней поддерживается при помощи газовых разрядов. Активным элементом в таких лазерах обычно является смесь двух газов. В первом газовом лазере, описанном в 1961 г. в работе [10], использовалась смесь гелия и неона. В большинстве газовых лазеров, построенных с тех пор, применяются смеси инертных газов (гелия, криптона, аргона, неона, ксенона); их называют лазерами на инертных газах. Существуют также газовые лазеры, где одной компонентой служит инертный газ, а другой — газ, ионизующийся при газовом разряде. Первый такой лазер был создан Беллом [11] на основе системы аргон — ртуть. Такие лазеры называют ионными.

В третьем типе газовых лазеров — молекулярных лазерах — используются молекулярные переходы [12].

Газовые лазеры очень удобны как источники излучения в спектроскопии, особенно в молекулярной спектроскопии комбинационного рассеяния (см. гл. 6). Эти лазеры не нуждаются в оптической системе вспышки. Энергия, необходимая для инверсной заселенности электронных уровней, обеспечивается газоразрядным источником постоянного тока. Поэтому газовые лазеры могут легко работать в непрерывном режиме с выходной

если одно из зеркал полупрозрачно. Простейшая схема лазерного источника показана на рис. 2.5. Она включает оптический резонатор типа Фабри — Перо, устройство для накачки и активный элемент, которым может быть газ, жидкость или твердое тело.

Чтобы поддерживать колебания, эта система должна получить избыток энергии, больший чем общие потери энергии, включая выходящее излучение. Потери энергии обусловлены в основном поглощением зеркал, рассеянием и поглощением в активной (лазерной) среде. Учитывая эти факторы, можно получить

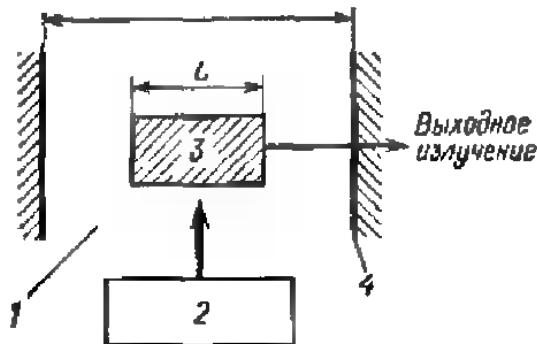


Рис. 2.5 Общая схема лазера.  
1 — оптический резонатор; 2 — устройство для накачки; 3 — активный элемент; 4 — зеркало

критическую инверсную заселенность  $\Delta N_c$ , необходимую для работы лазера [9]:

$$\Delta N_c = N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \geq \frac{l}{2L} \frac{mc}{\pi e^2 S(v_0)} \frac{1}{f_{21}}, \quad (2.14)$$

где  $L$  — длина активной среды,  $l$  — длина резонатора,  $f_{21}$  — сила осциллятора для перехода  $2 \rightarrow 1$ .

Критическая инверсная заселенность  $\Delta N_c$  может быть достигнута путем увеличения мощности накачки. Максимальная выходная мощность лазера определяется выражением

$$(P_{out})_{max} = h\nu R_{min} \left[ \left( \frac{R}{R_{min}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^2, \quad (2.15)$$

где  $R_{min}$  — минимальная скорость накачки, необходимая для работы лазера,  $R$  — действительная скорость накачки.

В зависимости от используемой активной среды и способа накачки существуют различные конструкции лазерных систем. Эти мощные источники фотонов сейчас широко используют в телев установках, технике, медицине и для проведения научных исследований в физике, химии и биологии. Общим свойством этих источников является то, что когерентность излучения лазера позволяет собрать его в узкий пучок с огромной плотностью энергии излучения, достигающей величины порядка  $10^{15}$  Вт на  $1 \text{ см}^2$ . Такой высокой плотности энергии излучения не удавалось достичь при помощи какого либо другого источника. Очевидно, что при подобной плотности энергии поглощающие материалы

должны мгновенно испаряться: атомы не только возбуждаются, но и полностью ионизуются, что приводит к переходу вещества в плазменное состояние. Это свойство высокоэнергетического луча лазера широко используют в технике; например, отверстия с особо точно заданными размерами могут быть проделаны с помощью лазеров. В химии лазеры применяют для инициирования химических реакций и в спектроскопических исследованиях. Как отмечено ■ гл. 6, в важной области молекулярной спектроскопии — спектроскопии комбинационного рассеяния — в качестве источника излучения сейчас используют ■ основным лазеры.

### Основные типы лазеров

В последние годы разработано большое число различных лазерных систем. В этом разделе кратко рассмотрены основные типы лазеров; более подробное описание можно найти в специальной литературе, указанной ■ конце главы.

**Твердотельные (парамагнитные) лазеры.** В этих лазерах активным элементом является полупрозрачный кристалл или стекло, ■ которые добавлены парамагнитные ионы для получения соответствующей системы энергетических уровней. В первой лазерной системе, созданной Мейманом, использовался рубиновый стержень; инверсная заселенность энергетических уровней достигалась при помощи мощной ксеноновой импульсной лампы. Схема такого рубинового лазера приведена на рис. 2.6. Рубиновый стержень подвергается интенсивному облучению светом окружающей его лампы-вспышки; оптический резонатор состоит из двух параллельных зеркал. Так как энергетические потери в результате поглощения зеркал очень существенны, в некоторых системах вместо них используют призмы полного внутреннего отражения, уменьшающие эти потери. Очень часто на зеркала наносят диэлектрическое покрытие толщиной в четверть длины волны. Эти чередующиеся слои из материалов с высокой и низкой диэлектрической проницаемостью (например, фторида магния и двуокиси церия) образуют сэндвичеву систему.

Для контроля над импульсным излучением используют поляризаторы и электрические и механические затворы. При этом излучение лазера концентрируется ■ один гигантский импульс длительностью 8—30 нс, в то время как система накачивается ■ течение более длительного времени, когда резонатор находится вне резонанса. Эта процедура называется модуляцией добротности. Чтобы избежать отражения, концы рубинового стержня должны иметь неотражающее покрытие. Кроме того, для снижения отражения можно отполировать концы стержня с внешней стороны под углом Брюстера.

составляет 1—5 мм. В области средних энергий, от 0,1 до 1 МэВ, также используют рентгеновские трубки. Эти приборы предназначены в основном для изучения материалов. Схема типичного источника рентгеновских лучей показана на рис. 2.15. Мощный поток ускоренных электронов достигает анода (медь, вольфрам). Анод излучает электромагнитные волны в результате следующих основных процессов:

а. Возбуждение атомов с высокими энергиями в результате их столкновения с высокоэнергетическими электронами. Возбужденные атомы излучают рентгеновские лучи определенной энергии (характеристическое излучение).

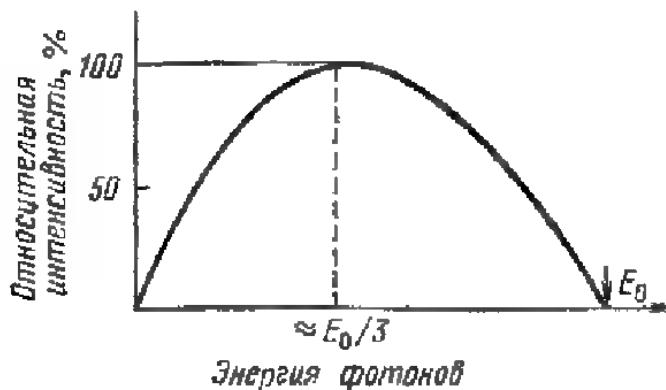


Рис. 2.16. Энергетический спектр рентгеновских лучей (схема).  
 $E_0$  — энергия электродвигателя пучка

б. Торможение электронов в результате столкновений. В соответствии с общими законами электродинамики при торможении заряженных частиц генерируются электромагнитные волны. Это приводит к появлению непрерывного энергетического спектра излучаемых рентгеновских лучей (тормозное излучение).

Эффективность преобразования энергии электронов в излучение зависит от мощности электронного пучка и используемого анода; она возрастает с увеличением зарядового числа материала анода:

$$\text{Эффективность} \sim ZE, \quad (2.19)$$

где  $E$  — энергия пучка электронов,  $Z$  — зарядовое число материала анода.

Энергетический спектр рентгеновских лучей показан на рис. 2.16, из которого можно видеть, что максимальная энергия фотонов равна энергии электронного пучка, а максимальная интенсивность излучения фотонов имеет место при энергиях, равных примерно  $1/3$  энергии электронного пучка [15].

К источникам высокоенергетических (до 20 МэВ) рентгеновских лучей относятся ускорители частиц. Для генерации высо-

коэнергетических рентгеновских лучей в основном используют следующие устройства.

*Резонансные преобразователи.* При помощи обычного трансформатора можно получить ускоряющее напряжение, разгоняющее электрополе до энергии 0,6 МэВ. Применяя резонансную катушку в импульсном режиме, можно достичь ускоряющего напряжения до 4 МВ. Подобные источники используют для радиационно-химических исследований, ■ области радиационной химии их применяют в основном же как источники рентгеновских лучей, а непосредственно как мощные источники ускоренных электронов [16].

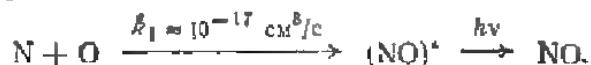
*Генераторы Ван-де-Граафа.* Электростатический генератор Ван-де-Граафа используют для ускорения электронов в основном в области энергий 1—4 МэВ. Однако имеются специальные электростатические генераторы, разгоняющие пучок электронов до 20 МэВ. Эту энергию можно преобразовать в энергию фотонов при помощи подходящего поглощающего вещества. Если выходная мощность электронного пучка для такого генератора порядка киловатта, то выходная мощность излучения составит 10—100 Вт. Генераторы Ван-де-Граафа весьма полезны в научных исследованиях в радиационной химии благодаря непрерывности их действия при достаточно высокой моноэнергетичности производимых ими пучков.

*Микроволновые линейные ускорители.* Микроволновые линейные ускорители [18] могут использоваться для получения мощных фотонных импульсов ■ области энергий 10—20 МэВ. В этих устройствах ускоряющее напряжение достигается за счет высокоэнергетических импульсных микроволновых генераторов, импульс которых может длиться в течение короткого времени, порядка нескольких наносекунд. Такие устройства очень удобны для исследований в импульсном радиолизе (см. гл. 7).

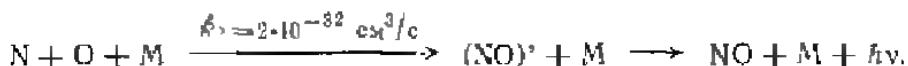
*Изотопные источники.* Радиоактивные (гамма-активные) изотопы очень широко применяют как источники высокоэнергетических фотонов. Обычно используют изотоп  $^{60}\text{Сo}$ , который получают в ядерных реакторах из  $^{59}\text{Сo}$  облучением нейтронами. Изотоп  $^{60}\text{Сo}$  излучает три гамма-фотона с энергиями 0,059, 1,17 и 1,33 МэВ соответственно. В обычных источниках низшая энергетическая компонента поглощается материалом контейнера. Изотоп  $^{60}\text{Сo}$  имеет период полураспада 5,27 года. Большой частью активность источников составляет 1000—10 000 Ки, но существуют источники с активностью до  $10^6$  Ки. Мощность дозы облучения источника в 1 Ки в радиусе одного метра равна  $\sim 1$  рад/ч. Интенсивность (мощность дозы) убывает как квадрат расстояния до источника по геометрическим причинам. Соответственно максимальная доза облучения, которая может

накачки в таких лазерных системах обеспечивается энергией, выделяющейся при реакции. Для инициирования требующейся реакции можно использовать свет или газовый разряд. Таким образом, химические лазеры преобразуют энергию, высвобождающуюся при реакции, в когерентное излучение. В качестве примера укажем реакцию образования окиси азота [14].

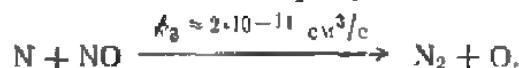
Образование NO происходит при соединении атомарного азота и атомарного кислорода:



При этой реакции происходит излучение света. В присутствии третьего вещества M реакция идет следующим образом.



Основное состояние молекул NO разрушается при реакции



В результате концентрация окиси азота определяется соотношением

$$[NO] = \frac{k_3}{k_2} [O] [M].$$

Таблица 2.2

Типы лазеров

Тип лазера	Область длины волн, мкм	Спектральная ширина, МГц	Тип накачки	Выходная мощность (максимальная)
Парамагнитный твердотельный	0,9–13	3–5 (имп.) <sup>a</sup>	Оптическая	~ 500 МВт (пик.) <sup>b</sup> ≥ 200 Вт (н. р.) <sup>c</sup>
Полупроводниковый с p–n-переходом	0,8–8,5	10–50 (в. р.) б (имп.)	Электрический ток	~ 3 Вт (н. р.) 200 Вт (пик.)
Накачиваемый потупроводниковый	0,49–5,2, гармоники до 0,32		Оптическая	~ 10 Вт (в. р.) ~ 1 кВт (пик.)
Газовый	0,24–10	0,1	Газовый разряд	10–100 Вт (н. р.)
Жидкий (химическая накачка)	~ 0,6		Химическая реакция	

<sup>a</sup> Импульсный режим

<sup>b</sup> Пиковая мощность

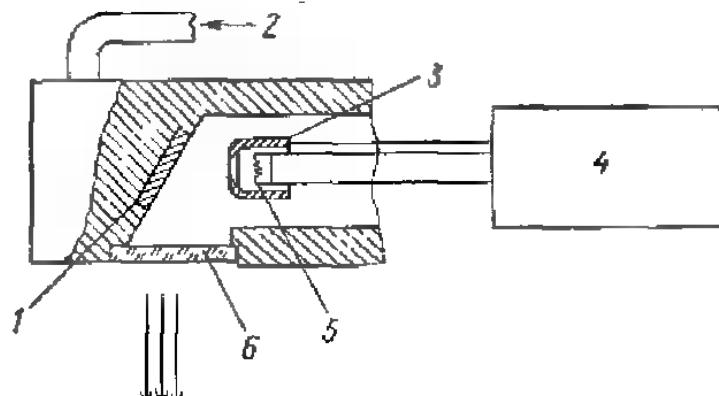
<sup>c</sup> В непрерывном режиме

Таким образом, при этой реакции непрерывно образуются молекулы NO в возбужденном состоянии ( $\text{NO}^*$ ), основное состояние молекул NO непрерывно обедняется. При подходящих условиях это приводит к инверсной заселенности энергетических уровней. Если молекулы в основном состоянии (или в низшем возбужденном состоянии) удаляются в течение времени, достаточно малом по сравнению со временем жизни возбужденного состояния, может поддерживаться лазерное излучение.

В последнее время несколько таких реакций успешно применяют при работе лазеров. Для производства лазерных источников рассматривается даже возможность применения биохимических реакций. Основные типы лазеров приведены в табл. 2.2.

### Источники высокозэнергетических фотонов

В настоящее время не существует когерентных источников фотонов с энергиами больше 10 эВ. О лазерах для рентгеновских лучей — гамма-лучей можно пока только мечтать. В радиационной химии в качестве источников фотонов с энергией 10—500 кэВ используются рентгеновские трубы [15]. Оборудование,



*Рентгеновские  
лучи*

Рис. 2.15. Рентгеновская трубка.

1 — арод; 2 — водяное охлаждение, 3 — ускоряющий электрод; 4 — источник постоянного высоковольтного напряжения; 5 — катод, 6 — выходное окошко

выпускаемое промышленностью для технических и медицинских целей, вполне пригодно для инициирования радиационно-химических реакций. В области низких энергий от 20 до 100 кэВ имеющееся медицинское оборудование способно обеспечить такую высокую мощность облучения, как 100 Мрад/ч. Это приблизительно эквивалентно выходной мощности 800 Вт/см<sup>2</sup>. Рентгеновские лучи с такой энергией (мягкие рентгеновские лучи) не могут проходить через тонкие жидкые или твердые экраны; глубина их проникновения в органические жидкости и твердые тела

Время задержки  $\tau$  можно выразить через показатель преломления следующим образом:

$$\tau = (n - 1) \frac{D}{c}. \quad (2.35)$$

Если поляризуемость  $\alpha'$  положительная, то волна, движущаяся через данное вещество, запаздывает, т. е. ее скорость меньше скорости в вакууме ( $c' < c$ ). В этом случае показатель преломления больше единицы. Когда поляризуемость отрицательная (см. рис. 2.18;  $v \gg v_0$ ), время задержки тоже отрицательно, следовательно, скорость (фазовая скорость) волны в веществе больше ее скорости в вакууме ( $c' > c$ ). В этом случае показатель преломления меньше единицы.

Частотная зависимость показателя преломления аналогична зависимости для поляризации в фазе:

$$n'(\nu) = 1 + \frac{Ne^2}{2\pi m} \sum_i \frac{f_{i0}}{\nu_{i0}^2 - \nu^2}. \quad (2.36)$$

Таким образом, с увеличением частоты падающего излучения показатель преломления возрастает при приближении к области переходов. При частотах, больших значений, лежащих в области переходов ( $\nu \gg \nu_{i0}$ ), показатель преломления меньше единицы. Это явление наблюдается, когда рентгеновские лучи проходят через стеклянную призму. Рентгеновские лучи отклоняются призмой в направлении, противоположном отклонению видимого света.

В случае обратного рассеяния можно вывести следующее соотношение между показателем преломления  $n$  и поляризуемостью  $\alpha$ :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha. \quad (2.37)$$

Это так называемое уравнение Лоренца — Лоренца. Обычно его записывают в виде

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha, \quad (2.38)$$

где  $R$  — молярная рефракция,  $M$  — молекулярный вес,  $\rho$  — плотность,  $N_A$  — число Авогадро.

Чтобы описать излучение с поляризуемостью в фазе  $\alpha'$  (2.23) и в противофазе  $\alpha''$  (2.26), показатель преломления рассматривается как комплексное число

$$n = n' - i n''. \quad (2.39)$$

Здесь  $n'$  задает изменение фазы волны при прохождении через вещество, а  $n''$  — изменение амплитуды волны. Используя эти

обозначения для волны, проходящей через вещества, ее электрическое поле можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(x, t) &= \mathcal{E}_0 \exp \left\{ i\omega \left[ t - \frac{nx}{c} \right] \right\} = \\ &= \mathcal{E}_0 \exp \left( -\frac{n''x}{c} \right) \exp \left[ i\omega \left( t - \frac{n'x}{c} \right) \right],\end{aligned}\quad (2.40)$$

где  $n$  — комплексная величина. Интерпретация действительной части ( $n'$ ) обсуждалась выше — эта величина характеризует изменение фазовой скорости волны. Мнимая часть  $n''$  связана с коэффициентом поглощения  $\beta$  по формуле

$$\beta = \frac{\omega}{c} n''. \quad (2.41)$$

Таким образом, уравнение (2.37) является комплексным уравнением.

### Фотоэффект

Фотоэффект наблюдается ■ тех случаях, когда энергия падающих фотонов больше энергии ионизации атомов или молекул; при этом фотоны поглощаются и выбивают электроны. Электрон переходит из связанного в свободное состояние с непрерывно изменяющейся энергией, поэтому спектр поглощения сплошной, т. е. поглощается любой фотон с энергией, большей определенного порогового значения. Энергия выделяется ■ виде кинетической энергии свободного электрона и равна

$$E_k = h\nu - E_I, \quad (2.42)$$

где  $E_I$  — потенциал ионизации электрона,  $h\nu$  — энергия падающего фотона.

Угловая зависимость фотоэффекта выражается через вероятность излучения электрона ■ телесный угол  $d\Omega$ , расположенный под углом  $\theta$  к направлению падения фотона. Эта вероятность называется дифференциальным сечением фотоэффекта и определяется по формуле

$$d\sigma = C \frac{e^2}{mc^2} Z^5 \left( \frac{mc^2}{hck} \right)^{5/2} \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{\left( 1 - \frac{v}{c} \cos \theta \right)^4} d\Omega, \quad (2.43)$$

где  $\varphi$  — угол между направлением поляризации падающего фотона и направлением излучения электрона,  $m$  — масса электрона,  $e$  — заряд электрона,  $k$  — абсолютная величина волнового вектора падающего фотона,  $Z$  — зарядовое число атома,  $v$  — скорость электрона,  $c$  — скорость света,  $C$  — постоянная.

Из уравнения (2.43) ясно, что большая часть электронов выбивается в направлении поляризации фотонов ( $\theta = \pi/2$ ,  $\varphi = 0$ ).

координат в этом направлении. Интенсивность рассеяния в телесный угол  $d\Omega$  равна

$$I_s = \frac{a^2 \omega^4}{c^4} I_0 \sin \Theta d\Omega, \quad (2.28)$$

где  $I_0 = \frac{c \sigma_0^2}{8\pi}$  — интенсивность падающего излучения.

Полная интенсивность рассеяния во всех направлениях определяется выражением

$$I_s = \frac{a^2 \omega^4}{3c^4} I_0. \quad (2.29)$$

Если рассеяние происходит на нескольких атомах или молекулах, отдельные рассеянные волновые пучки складываются векторно. В этих случаях основное значение имеет геометрическое расположение рассеивающих центров. Если, например, рассеивающие центры расположены эквидистантно в ряду с расстоянием  $d$ , то поле рассеянного излучения периодически изменяется от минимумов до максимумов — результате интерференции между рассеянными волновыми пучками. Аналогично при рассеянии рентгеновских лучей на центрах кристаллической решетки интерференция рассеянных волн дает дифракционную картину. Если  $\lambda$  — длина волны падающего излучения и  $d$  — расстояние между рассеивающими центрами, то условия рассеяния в направлении  $\Theta$  определяются по формуле Брэгга

$$\bar{n}\lambda = 2d \sin \Theta,$$

где  $\bar{n} = 1, 2 \dots$  указывает порядок дифракции.

Таким образом, дифракция света и рентгеновских лучей является следствием релеевского рассеяния.

Легко показать, что отражение и преломление света также являются следствием релеевского рассеяния. В подобных случаях расстояние между центрами рассеяния мало по сравнению с длиной волны падающего излучения. При этом интенсивность рассеянного излучения в направлении падающей волны (рассеяние «вперед») возрастает пропорционально числу атомов или молекул в единице объема ( $N$ ):

$$I_s = \frac{8\pi a^2 \omega^4}{3c^4} N I_0. \quad (2.30)$$

При рассеянии в других направлениях в результате интерференции — усреднения интенсивность рассеянного излучения приблизительно обращается в нуль (рис. 2.19). Соответственно в газах, однородных твердых телах и жидкостях наблюдается только рассеяние — направления падающей волны. Рассеяние в других направлениях указывает на неоднородность, которая может быть также результатом вызванных температурой флуктуаций плотности.

Когда волна проходит через слой вещества ( $D$ ), в котором центры рассеяния расположены на расстояниях, намного меньших длины волны, рассеянная волна в направлении падающей описывается уравнением

$$\mathcal{E}_s = -\frac{4\pi^2 N}{\lambda} D \mathcal{E}_0 \sin \omega \left( t - \frac{x}{c} \right), \quad (2.31)$$

где  $N$  — число рассеивающих центров в слое толщины  $D$ ,  $\lambda$  — длина волны,  $\omega$  — частота,  $\mathcal{E}_0$  — амплитуда падающей волны,  $c$  — скорость света в вакууме.

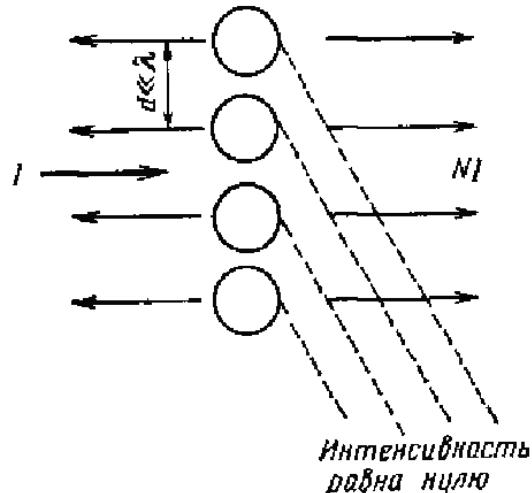


Рис. 2.19. Рассеяние на упорядоченной цепочки атомов

Интенсивность  
равна нулю

Полная волна в  $x$ -направлении равна сумме падающей и рассеянной волн. Полная волна может быть записана в следующем виде:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega \left( t + \tau - \frac{x}{c} \right). \quad (2.32)$$

где  $\tau$  определяется из уравнения

$$\operatorname{tg} \omega \tau = \frac{4\pi^2 a N}{\lambda} D \quad (2.33)$$

представляет кажущееся время задержки между полной и падающей волнами.

При рассеянии «вперед» кажущееся время задержки между рассеянной и падающей волнами можно интерпретировать как следствие изменения скорости распространения волны при прохождении через вещество. Таким образом, прошедшая волна имеет вид

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos \omega \left( t - \frac{x}{c'} \right), \quad (2.34)$$

где  $c' = c/n$  — фазовая скорость движения волны в веществе,  $n$  — показатель преломления.

случае электрон выбивается из атома и образуется пара электрон — ион (ионизация). Процесс ионизации проиллюстрирован на рис. 2.24. Фотон с энергией  $h\nu_0$  сталкивается с молекулой  $M$ , и образуется ион  $M^+$  и электрон  $e^-$ . В принципе возможно измерение кинетических энергий электрона и иона. Энергия падающего фотона известна, поэтому можно вычислить энергию связи электрона (потенциал ионизации)

$$V_i = h\nu_0 - E_k(\text{электрон}) - E_k(\text{ион}). \quad (2.55)$$

Поскольку энергия поступательного движения ионов мала, из анализа энергии фотоэлектронов можно определить энергию

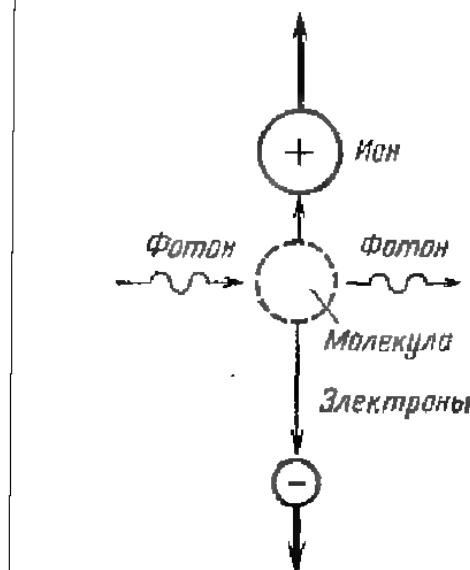


Рис. 2.24. Фотоионизация молекулы.

связи. Описанный метод называют фотоэлектронной спектроскопией; он был предложен в 1963 г [22].

Можно ожидать, что при изменении энергии фотоэлектронов энергия фотоэлектронов будет принимать максимальные значения только в соответствии с потенциалами ионизации различных электронов в порядке возрастания их энергии связи. В действительности наблюдается довольно сложная структура фотоэлектронных спектров. Одна из причин этого явления состоит в том, что фотон сталкивается с молекулами в различных колебательных состояниях (см. гл. 6) и обычно ион также остается в возбужденном колебательном состоянии. Различают следующие основные процессы ионизации:

- а)  $M + h\nu_0 \rightarrow M^+ + e^- + h\nu;$
- б)  $M + h\nu_0 \rightarrow (M^*)^+ + e^- + h\nu';$   
   $\xrightarrow{h\nu'} M^+$
- в)  $M + h\nu_0 \rightarrow M^* \rightarrow M^+ + e^-.$

Эти процессы относятся к случаям столкновения падающего фотона  $h\nu_0$  и молекулы в основном колебательном состоянии;  $(M^+)^*$  — ион в возбужденном колебательно-электронном состоянии, которое распадается в основное состояние, излучая фотон  $h\nu'$ ;  $M^*$  — молекула в электронном возбужденном состоянии. Процесс (в) называют автоионизацией, процесс (а), когда ион остается в основном колебательном состоянии, — аднабатической ионизацией.

Измеряя энергию фотоэлектроны с достаточной точностью, можно получить потенциалы ионизации для различных колебательных состояний молекул. Этот важный метод только недавно стал использоваться для изучения структуры атомов и молекул.

### Экспериментальная фотоэлектронная спектроскопия

Метод фотоэлектронной спектроскопии сводится к измерению кинетической энергии фотоэлектронов. Простейшая общая схема используемого прибора показана на рис. 2.25. Источник

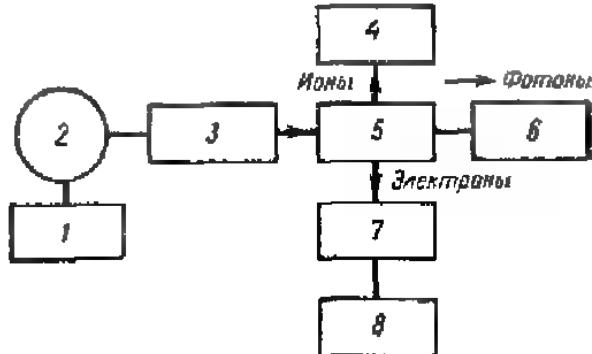


Рис. 2.25 Общая схема фотоэлектронного спектрометра

1 — импульсный генератор, 2 — источник, 3 — монохроматор, 4 — маг-спектрометр, 5 — зондажка, 6 — детектор фотонов, 7 — анализатор энергий электронов, 8 — детектор электронов.

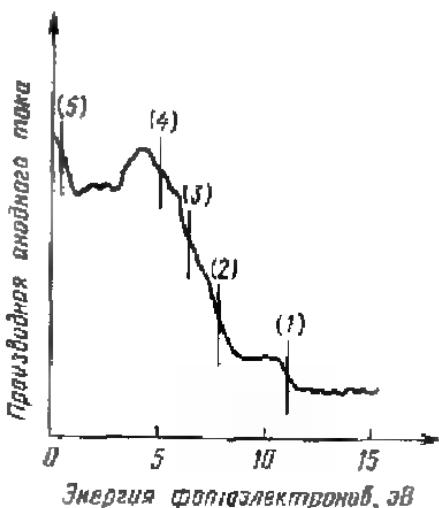


Рис. 2.26 Фотоэлектронный спектр ацетона, полученный методом замедляющего поля [21]. Энергия возбуждения 9121 эВ, потеч-щина ионизации (эВ) 12,16, 13,94, 15,47, 18,02 и 19,90.

фотонов генерирует излучение, характеризующееся широким сплошным спектром, а монохроматор выделяет нужную узкую полосу.

В экспериментах другого типа используется одна узкая полоса спектра падающего излучения с энергией, большей энергии ионизации, которая подлежит измерению. Это, как правило,

резонансные линии излучения гелиевого, неонового или арго-вого источников. Для измерения высоких потенциалов ионизации можно применять рентгеновские лучи. В этом случае метод называют *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией*.

Приблизительно монохроматический пучок фотонов падает на газ-мишень, который подается в ионизационную камеру. Образующиеся электроны и ионы можно разделить при помощи электрического поля и их энергию можно измерить отдельно. Ионы исследуют обычным масс-спектрометром. Энергию электронов измеряют, используя замедляющее электростатическое

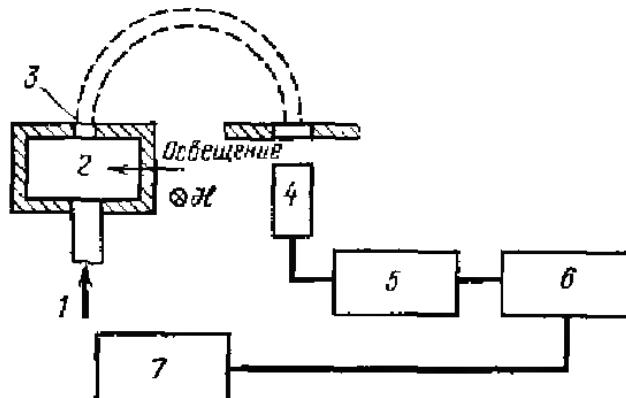


Рис. 2.27. Принципиальная схема магнитного фотоэлектронного анализатора [25].

1—впускное отверстие для газа; 2—ионизационная камера; 3—выходная щель; 4—электрический умножитель; 5—усилитель; 6—двоухкоординатный самописец; 7—измеритель магнитного поля.

поле (метод замедляющего поля [23]) или магнитный или электрический энергетический анализатор [24]. В методе замедляющего поля на электроны действует отрицательный потенциал системы низкого напряжения, аналогичной применяемой в вакуумных трубках. Когда замедляющий потенциал равен кинетической энергии электронов, ток в системе минимален. Таким образом, при ионизации газа фотонами с достаточно высокой энергией распределение кинетической энергии фотоэлектронов можно определить при помощи непрерывно изменяющегося замедляющего поля, а анодный ток можно измерить двухкоординатным самописцем.

Типичный фотоэлектронный спектр ацетона показан на рис. 2.26 [24]. В этом эксперименте анодный ток записывается как функция замедляющего поля, причем минимумы соответствуют потенциалам ионизации, которые можно определить из уравнения (2.55).

Очень высокое разрешение получают с использованием магнитного фотоэлектронного анализатора [25]. Этот метод основан на эффекте фокусировки однородным магнитным полем, направ-

леним перпендикулярно пучку электронов. Схема такого прибора приведена на рис. 2.27. Газ мишень непрерывно подпитывается в ионизационную камеру. Пучок падающих фотонов параллелен приложенному магнитному полю, которое перпендикулярно плоскости изображения. Фотоэлектроны попадают в энер-

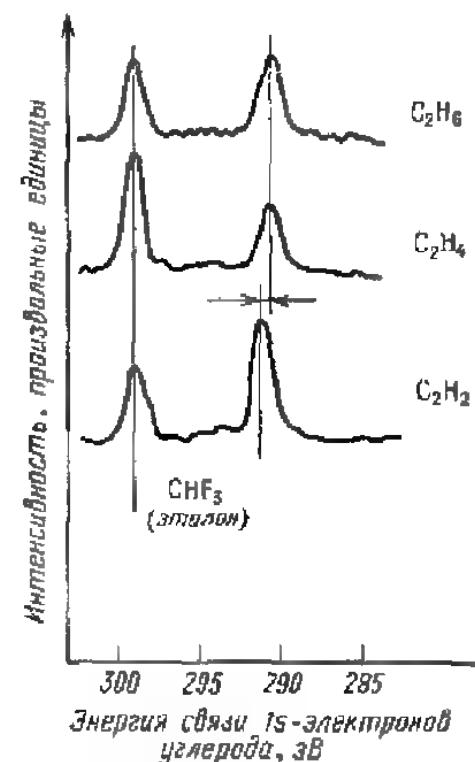
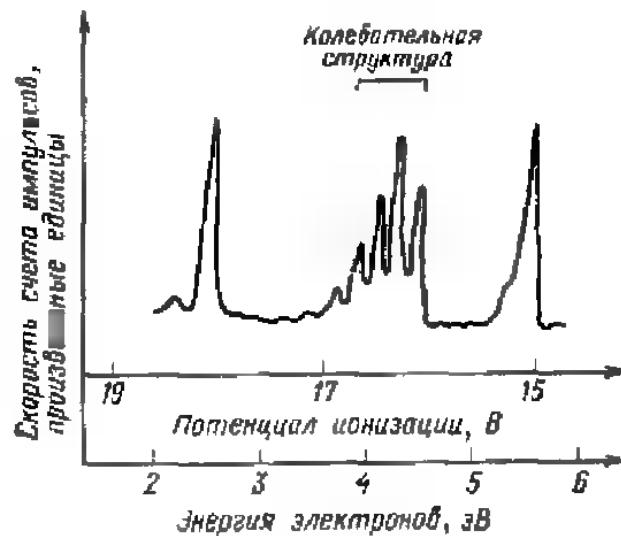


Рис. 2.28. Фотоэлектронный спектр азота, показывающий тонкую колебательную структуру. Спектр заполнен при помощи развертки магнитного поля анализатора [25].

Рис. 2.29. Рентгеновские фотоэлектронные спектры этана, этилена — ацетиля по отношению к спектру флюоресценции. Показаны сдвиги пиков ионизации 1s-электронов углерода [27].

гетический анализатор через щель, которая «выбирает» электроны, имеющие компоненту скорости, перпендикулярную направлению падающих фотонов. Электроны, проходящие через щель, фокусируются магнитным полем и направляются в электронный умножитель, причем каждый падающий электрон производит выходной импульс. Скорость счета импульсов определяется как функция фокусирующего магнитного поля, которое может быть прокалибровано в единицах энергии. Максимальная скорость счета регистрируется при правильной фокусировке.

Точность энергетических измерений этим методом составляет  $\pm 0,02$  эВ. Типичный спектр газообразного азота показан на рис. 2.28 [25]. В этом спектре проявляется тонкая структура, обусловленная колебательными состояниями ионов.

Уравнение (3.5) можно записать в трехмерной форме, если использовать матрицы  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\rho_3$  и  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$ :

$$\hat{a}_1 = \rho_1 \sigma_1, \quad \hat{a}_2 = \rho_1 \sigma_2, \quad \hat{a}_3 = \rho_1 \sigma_3, \quad \hat{a}_r = \rho_3, \quad (3.8)$$

где

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\rho_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

После определения векторного оператора  $\hat{\sigma}(\sigma_1\sigma_2\sigma_3)$  релятивистское уравнение для свободной частицы приобретает вид

$$[\hat{p}_0 - \rho_1 (\hat{\sigma} \hat{p}) - \rho_3 mc] \psi = 0. \quad (3.9)$$

При наличии электромагнитного поля с векторным потенциалом  $\mathcal{A}$  и скалярным потенциалом  $V_0$  релятивистское уравнение записывается следующим образом:

$$\left[ \hat{p}_0 + \frac{e}{c} V_0 - \rho_1 \left( \hat{\sigma} \hat{p} + \frac{e}{c} \mathcal{A} \right) - \rho_3 mc \right] \psi = 0. \quad (3.10)$$

Это общее релятивистское уравнение Дирака для электрона в электромагнитном поле.

Операторы  $\hat{a}$  и  $\hat{p}$ , а также связанные с ними матрицы  $\sigma$  и  $\rho$  не зависят от положения системы; они представляют внутренние степени свободы. Дирак [2] показал, что эти новые внутренние степени свободы отвечают спину и магнитному моменту электрона.

Уравнение (3.10) можно записать в виде

$$\left[ \left( \hat{p}_0 + \frac{e}{c} V_0 \right)^2 - \left( \hat{p} + \frac{e}{c} \mathcal{A} \right)^2 - m^2 c^2 + \right. \\ \left. + \left( \frac{\hbar e}{c} \hat{\sigma} \mathcal{H} - i p_1 \frac{\hbar e}{c} \hat{\sigma} \mathcal{E} \right) \right] \psi = 0, \quad (3.11)$$

где  $\mathcal{H}$  — магнитное поле,  $\mathcal{E}$  — электрическое поле.

Соответствующее нерелятивистское уравнение, полученное в гл. 1, имеет вид

$$\left[ \left( \hat{p}_0 + \frac{e}{c} V_0 \right)^2 - \left( \hat{p} + \frac{e}{c} \mathcal{A} \right)^2 - E \right] \psi = 0, \quad (3.12)$$

где  $E$  — полная энергия системы, которая в релятивистском случае включает  $E = mc^2$ . Таким образом, релятивистское уравнение существенно отличается от классического — на два последних члена в уравнении (3.11).

Первый член представляет потенциальную энергию магнитного момента  $\mu_0$  в магнитном поле  $\mathcal{H}$ :

$$\mu_0 = \frac{\hbar e}{2mc} \sigma,$$

где  $\mu_0$  — внутренний магнитный момент электрона.

Второй член связан со спиновым моментом импульса электрона. Релятивистское уравнение записывается в координатном представлении Шредингера, т. е. в представлении, в котором волновая функция является функцией координат и включает внутренний момент импульса (спина) и магнитный момент электрона. В этом состоит единственное принципиальное различие между релятивистским и нерелятивистским уравнениями. В связи с этим появляется возможность использования нерелятивистского уравнения Шредингера в приближенных квантовохимических расчетах электронных состояний атомов, ионов, молекул и свободных радикалов с учетом спина электронов при помощи формализма Паули (см. гл. 1).

### Позитрон

Уравнение Дирака имеет два различных набора решений: для первого кинетическая энергия удовлетворяет неравенству

$$E_k \geq m_0 c^2,$$

а для второго —

$$E_k \leq -m_0 c^2.$$

Это свойство присуще релятивистским уравнениям движения. В классической (неквантовой) механике релятивистские уравнения движения также имеют решения с отрицательными энер-

гнями. Согласно классической физике, динамические переменные изменяются непрерывно, поэтому можно не учитывать решения с отрицательными энергиями, считая, что они не имеют физического смысла. Однако в квантовой теории динамические переменные прерывны. Таким образом, электрон в принципе

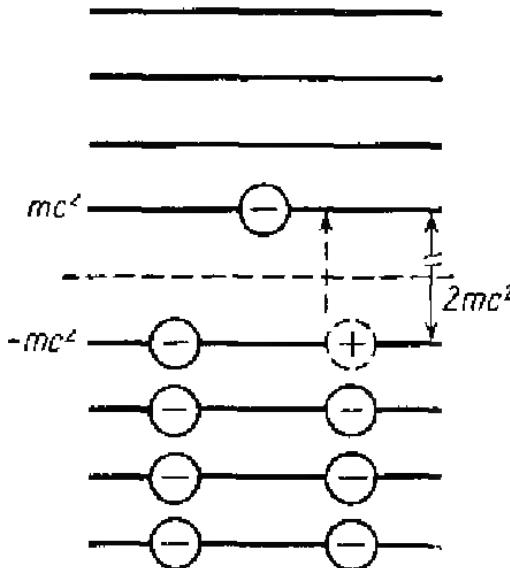


Рис. 3.1. Образование позитронов в соответствии с теорией Дирака [2].

может перейти из состояния с отрицательной энергией в состояние с положительной энергией, преодолев энергетический интервал  $2m_0c^2$ .

При наличии электромагнитного поля уравнение Дирака записывается через оператор  $\hat{a}$ :

$$\left[ \hat{\rho}_0 + \frac{e}{c} V_0 - \hat{a}_1 \left( \hat{\rho}_1 + \frac{e}{c} \mathcal{A}_1 \right) - \hat{a}_2 \left( \hat{\rho}_2 + \frac{e}{c} \mathcal{A}_2 \right) - \hat{a}_3 \left( \hat{\rho}_3 + \frac{e}{c} \mathcal{A}_3 \right) - \hat{a}_r m c \right] \psi = 0. \quad (3.13)$$

Можно найти такое представление оператора  $\hat{a}$ , которое приводит к следующему уравнению для функции  $\psi^*$ , комплексно сопряженной  $\psi$ :

$$\left[ -\hat{\rho}_0 + \frac{e}{c} V_0 - \hat{a}_1 \left( -\hat{\rho}_1 + \frac{e}{c} \mathcal{A}_1 \right) - \hat{a}_2 \left( -\hat{\rho}_2 + \frac{e}{c} \mathcal{A}_2 \right) - \hat{a}_3 \left( -\hat{\rho}_3 + \frac{e}{c} \mathcal{A}_3 \right) + \hat{a}_r m c \right] \psi^* = 0. \quad (3.14)$$

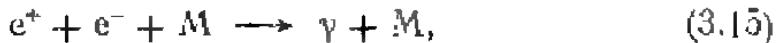
Далее можно показать, что решения уравнения (3.13) с отрицательной энергией ( $c\rho_0 + eV_0 < 0$ ) соответствуют комплексно сопряженным решениям с положительной энергией ( $c\rho_0 - eV_0 > 0$ ). Таким образом, решения уравнения (3.14) с отрицательными энергиями связаны с движениями частиц с зарядом

дом  $+c$ . Эти частицы называют позитронами. Чтобы разрешить противоречие в трактовке отрицательной кинетической энергии позитрона, Дирак предположил, что все возможные состояния с отрицательной энергией заполнены электронами в соответствии с принципом Паули, а позитроны — пустоты среди этих состояний. Подобная ситуация проиллюстрирована на рис. 3.1. Положительные и отрицательные энергетические состояния разделены интервалом, равным  $2m_0c^2 = 1,02$  МэВ. Отрицательные энергетические состояния в вакууме полностью заполнены электронами. Если к системе подвести внешнюю энергию (гамма-лучи), большую  $2m_0c$ , электрон может перейти из отрицательного энергетического состояния в положительное, т. е. может образоваться пара электрон — позитрон. Пара электрон — позитрон может рекомбинировать с полным заполнением отрицательных энергетических уровней; при этом частицы аннигилируют и излучаются гамма-кванты.

Образование пары электрон — позитрон и ее аннигиляция наблюдалась экспериментально [3]. Электрон, находящийся в положительном энергетическом состоянии, в отсутствие позитрона не может перейти в отрицательное энергетическое состояние, так как эти состояния заполнены.

### Аннигиляция позитронов

Когда в веществе распространяется пучок позитронов, наблюдаются различные типы реакций аннигиляции. Одна из них — однофотонная аннигиляция ( $\gamma$ -процесс) [4]:

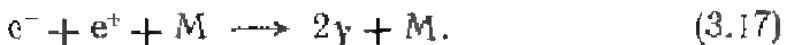


где  $M$  — масса третьей частицы (атом или молекула), необходимой для выполнения закона сохранения импульса,  $\gamma$  — гаммаизлучение. Сечение однофотонной аннигиляции позитрона со скоростью  $v$  дается приближенной формулой

$$\sigma_\gamma \approx \frac{4}{3} \pi r_0^2 Z^6 \alpha^4 \frac{v}{c} \quad \text{при } v \ll c, \quad (3.16)$$

где  $r_0$  — классический радиус электрона, равный  $r_0 = e^2/mc^2 = 2,8 \cdot 10^{-13}$  см;  $Z$  — заряд атома  $M$ ,  $v$  — скорость позитрона;  $c$  — скорость света;  $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$  — постоянная тонкой структуры.

Другая возможная реакция — двухквантовая аннигиляция ( $2\gamma$  процесс):



Соответствующее сечение при  $v \ll c$  приблизительно равно

$$\sigma_{2\gamma} \approx \frac{\pi r_0^2 c}{v}. \quad (3.18)$$

где  $\gamma_e$  — гиromагнитное отношение для электрона,  $\omega$  — угловая частота. Из соотношений (3.32) и (3.33) следует, что для достижения сильного поглощения необходимы возможно более высокая частота и наиболее сильное магнитное поле. Обычно используют частоты  $10^{10}$ — $10^{11}$  Гц и поля напряженностью 3—10 кГс. Когда на парамагнитный образец действует постоянное поляризующее поле  $\mathcal{H}_0$  и переменное поле  $\mathcal{H}$  вида

$$\mathcal{H} = 2\mathcal{H}_1 \cos \omega t, \quad (3.34)$$

полная намагниченность определяется выражением [1]

$$M = 2\chi' \mathcal{H}_1 \cos \omega t + 2\chi'' \mathcal{H}_1 \sin \omega t, \quad (3.35)$$

в котором первый член представляет намагниченность в фазе, а второй — намагниченность в противофазе. Соответствующие компоненты магнитной восприимчивости удобно записывать в комплексном виде:

$$\chi = \chi' - i\chi'', \quad (3.36)$$

где  $\chi$  — комплексная магнитная восприимчивость.

Можно показать, что мнимая часть магнитной восприимчивости пропорциональна степени полного поглощения

$$P_a = \frac{\omega}{2\pi} \int_{t=0}^{\pi/\omega} \mathcal{H} \frac{dM}{dt} dt = 2\omega \chi'' \mathcal{H}_1^2. \quad (3.37)$$

Степень полного поглощения можно также вычислить, рассматривая микроволновое поле  $\mathcal{H}_1$  как возмущение гамiltoniana системы. В результате, если  $\mathcal{H}_1 \ll \mathcal{H}_0$ , имеем [1]

$$P_a = \chi_0 \omega \mathcal{H}_1^2 f(\omega - \omega_0), \quad (3.38)$$

где  $\omega_0$  — резонансная угловая частота,  $\omega$  — нерезонансная частота; функция  $f(\omega - \omega_0)$  задает форму линии и нормирована на единицу.

Сравнивая уравнения (3.38) и (3.35), для мнимой части магнитной восприимчивости получаем выражение

$$\chi''(\omega) = \frac{\omega_0}{4} \chi_0 f(\omega - \omega_0). \quad (3.39)$$

Когда электронная спиновая система, находящаяся в больцмановском равновесии в соответствии с уравнением (3.29), возмущается, энергия возмущения частично распределяется среди других спинов системы, частично переходит в окружающую среду в виде тепла ■ частично излучается. Взаимодействие между спинами электронов разрушает «поперечную» намагниченность образца по закону

$$M_t = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_z^e}\right), \quad (3.40)$$

где  $t$  — время,  $M_0$  — равновесная намагниченность,  $T_2^e$  — время электронной спин-спиновой релаксации,  $M_t$  — намагниченность в направлении, перпендикулярном приложенному полю.

Перенос энергии от спиновой системы в окружающую среду ■ виде тепла приводит ■ распаду «продольной» намагниченности образца [12]:

$$M_t = M_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1^e}\right) \right], \quad (3.41)$$

где  $T_1^e$  — время спин-решеточной релаксации. Решетка здесь означает любую окружающую среду, ■ не обязательно кристаллическую решетку. Продольная намагниченность пропорциональна разности заселенностей электронных спиновых уровней. В возбужденном состоянии  $M_t = \Delta N/N_0$ , тогда как равновесная намагниченность  $M_0 = \Delta N_0/N_0$ ; здесь  $\Delta N < \Delta N_0$ ,  $\Delta N_0$  — Больцмановская равновесная разность заселенностей.

Когда приложено сильное микроволновое поле  $\mathcal{H}_1$ , заселенности энергетических уровней стремятся сравняться, т. е.  $\Delta N \rightarrow 0$ , что соответствует снижению продольной намагниченности  $M_t \rightarrow 0$ . Это явление называют насыщением. Измерение времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации подробно обсуждается в гл. 7.

Функция  $f(\omega - \omega_0)$  из уравнения (3.39), задающая форму линии, определяется в основном спин-спиновыми взаимодействиями. Когда эффективное расстояние между спинами велико (в разбавленных растворах), линия имеет гауссову форму

$$f(\omega - \omega_0) = G(\omega - \omega_0) = \frac{1}{T_2^e \sqrt{\pi}} \exp[-(\omega - \omega_0)^2 (T_2^e)^2], \quad (3.42)$$

где  $T_2^e$  — время спин-спиновой релаксации рассматриваемой системы.

Из уравнений (3.42) и (3.39) вытекает, что, измеряя мнимую часть парамагнитной восприимчивости как функцию частоты или поляризации магнитного поля, можно получить кривую с максимумом, показанную на рис. 3.5. Из значений частоты и магнитного поля, соответствующих максимуму, и при помощи уравнения (3.33) можно вычислить  $g$ -фактор. Полная площадь, огибающая кривой поглощения, пропорциональна числу беспаренных электронов системы:

$$\int f(\omega - \omega_0) d\omega = \frac{\omega_0}{16kT} g^2 \mu_0^2 N_0, \quad (3.43)$$

где  $\omega_0$  — резонансная частота,  $T$  — температура,  $\mu_0$  — магнитный момент электрона,  $N_0$  — концентрация спинов.

## Г л а в а 3

# ЭЛЕКТРОНЫ И ПОЗИТРОНЫ

Электроны играют важнейшую роль в химии, поскольку химические превращения сопровождаются изменениями электронной структуры и ядерной конфигурации молекул. В химии квантовая теория применяется главным образом для определения электронных состояний атомов, ионов, молекул и свободных радикалов. Эти задачи подробно обсуждаются в гл. 6 и 7 с привлечением основных методов квантовой теории, описанных в гл. 1. Однако эта теория не является релятивистской, т. е. основные уравнения неинвариантны относительно преобразования Лоренца.

В механике классические уравнения движения получаются в предельном случае низких скоростей из общих релятивистских уравнений. Соответственно волновое уравнение Шредингера представляет собой предел релятивистского уравнения при низких энергиях. Для описания электронных состояний атомов, ионов или молекул достаточно применять это уравнение Шредингера, которым действительно ограничиваются почти во всех квантохимических расчетах. Главный недостаток релятивистской квантовой теории состоит в том, что уравнение Шредингера не учитывает спина электрона, который приходится включать в уравнение с помощью спиновой матрицы или оператора спина Паули, как это было показано в гл. 1.

В разд. 3.1 кратко обсуждается релятивистская теория электрона. В последующих разделах рассматриваются наиболее важные для химии соотношения, относящиеся к электронам и позитронам: электронный спиновый резонанс, химия электрона, позитрона и позитрония.

## 3.1. ТЕОРИЯ ДИРАКА

Главным свойством релятивистских уравнений является их симметричность по отношению к пространству и времени. Поэтому вместо координат трехмерного пространства  $x, y, z$  и времени  $t$  вводятся следующие четыре координаты:  $x_0 = ct, x_1 = x$ ,

$x_2 = y, x_3 = z$ . Волновая функция зависит от этих четырех координат  $\Psi(x_0, x_1, x_2, x_3)$ . Пространственно-временным вектором  $a$  называется лоренц-инвариантный вектор, имеющий координаты  $a_\mu$  ( $\mu = 0, 1, 2, 3$ ). Координаты  $a_\mu$  называют контравариантными компонентами вектора  $a$ . Другой набор компонент определяется по следующей формуле [1]:

$$a^0 = a, \quad a^1 = -a_1, \quad a^2 = -a_2, \quad a^3 = -a_3.$$

Такие компоненты обозначают  $a^\mu$  и называют ковариантными компонентами вектора  $a$ . Скалярное произведение двух векторов  $a$  и  $b$  равно

$$ab = \sum_{\mu} a^\mu b_\mu = \sum_{\mu} a_\mu b^\mu. \quad (3.1)$$

Это произведение лоренц-инвариантно. Ковариантные и контравариантные компоненты вектора  $a$  связаны при помощи фундаментального тензора  $g^{\mu\nu}$ :

$$g^{00} = 1, \quad g^{11} = g^{22} = g^{33} = -1,$$

откуда

$$a^\mu = g^{\mu\nu} a_\nu. \quad (3.2)$$

Используя четырехмерный формализм, можно записать оператор импульса частицы в виде [2]

$$\hat{p} = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu}. \quad (3.3)$$

Такой импульс является лоренц-ковариантной величиной. Введенная здесь дополнительно переменная равна

$$\rho_0 = i\hbar \frac{\partial}{\partial x^0}. \quad (3.4)$$

Релятивистский гамильтониан свободной частицы (электрона) строится из четырехмерного оператора импульса:

$$\hat{H} = \rho_0 - \hat{a}_1 \dot{\rho}_1 - \hat{a}_2 \dot{\rho}_2 - \hat{a}_3 \dot{\rho}_3 - \hat{\beta}, \quad (3.5)$$

где  $\hat{a}_1, \hat{a}_2, \hat{a}_3, \hat{\beta}$  — новые операторы, удовлетворяющие соотношениям

$$\begin{aligned} \hat{a}_i \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i &= 2\delta_{ij}, \\ \hat{\beta}^2 &= m^2 c^2, \quad \hat{a}_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{a}_i = 0 \\ (i, j &= 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (3.6)$$

или (при введении обозначения  $\hat{\beta} = \hat{a}_r mc$ ) соотношениям

$$\hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i = \delta_{ik}, \quad i, k = 1, 2, 3 \text{ или } r. \quad (3.7)$$

амплитуды модуляции линии становятся отчетливее, однако они более не соответствуют производной поглощения ( $d\chi''/d\mathcal{H}$ ). Спектр записывается двухкоординатным самописцем или обычным перьевым самописцем как функция напряженности магнитного поля. Для измерения магнитного поля применяют протонные резонансные магнетометры (см. гл. 5).

Для химических исследований важно иметь приспособление, которое обеспечивает регулировку температуры в широкой области. Низшая температура, используемая в обычных работах, равна 77 К, что соответствует точке кипения жидкого азота. Можно применять жидкий гелий и снизить температуру до 4 К. Используя изотоп  $^3\text{He}$  и прокачку, можно достичь 1,2 К. При помощи специальной криогенной техники ЭСР-измерения можно проводить при температуре, близкой 0 К. Высокие температуры ограничиваются только материалом, из которого сделан резонатор. Для обычных спектрометров высшая достижимая температура составляет 150—200 °С. Специально изготовленные спектрометры могут работать при температуре до 1500 °С.

Электронный спиновый резонанс измеряется для веществ в любом состоянии: твердом, жидком, газообразном; возможно измерение в течение реакций, электролиза, фотолиза и радиолиза. Биологические образцы иногда могут изучаться непосредственно в организме [18]. Обычно получают спектры ЭСР молекул в основном электронном состоянии, но возбужденные состояния также поддаются измерению (см. гл. 7 и 8).

### Измерение концентрации неспаренных спинов

Для количественного анализа экспериментально найденную производную спектра необходимо дважды проинтегрировать для того, чтобы получить площадь, охватываемую контуром линий, которая в соответствии с уравнением (3.43) пропорциональна числу неспаренных электронов в образце. Для этого можно использовать электронные интеграторы или небольшие ЭВМ. Интегрирование можно также проводить графически.

Микроволновой спектрометр не измеряет абсолютной величины парамагнитной восприимчивости. Следовательно, для количественного анализа необходимо использовать стандарт, для которого известна концентрация неспаренных электронов.

Двойное интегрирование спектра производится для исследуемого материала и стандарта, а отношение интегралов пропорционально отношению концентраций свободных радикалов. Имеются специальные установки, в которых можно одновременно измерять спектры образца и стандарта. Такой двойной резонатор показан на рис. 3.12 [19]. В резонатор помещают два образца, причем на каждый действует модулятор поля различ-

ной частоты,  $\nu_m^{(1)}$  и  $\nu_m^{(2)}$ . Возбуждение проводится одним кластроном и определяется полная отраженная мощность. Система

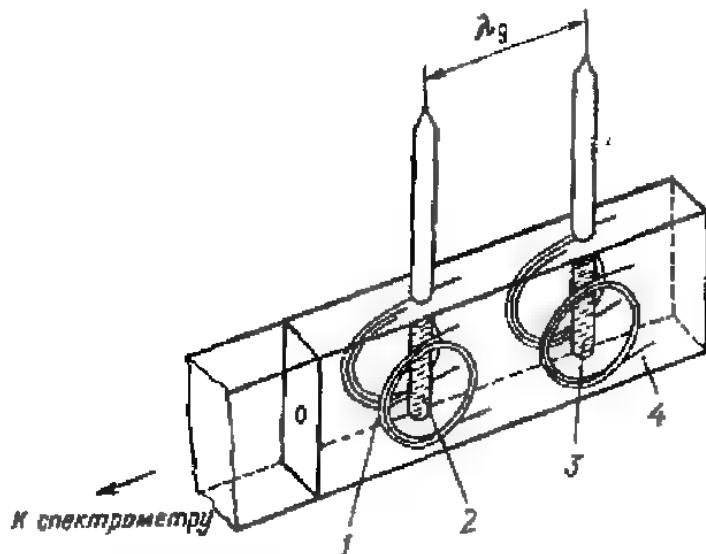


Рис. 3.12. Двойной резонатор для точного измерения концентрации свободных радикалов [19].

1—обмотка, 120 кГц; 2—образец; 3—стандарт; 4—обмотка, 470 кГц

приемника после микроволновой демодуляции имеет два канала, настроенных на модуляционные частоты  $\nu_m^{(1)}$  и  $\nu_m^{(2)}$  соот-

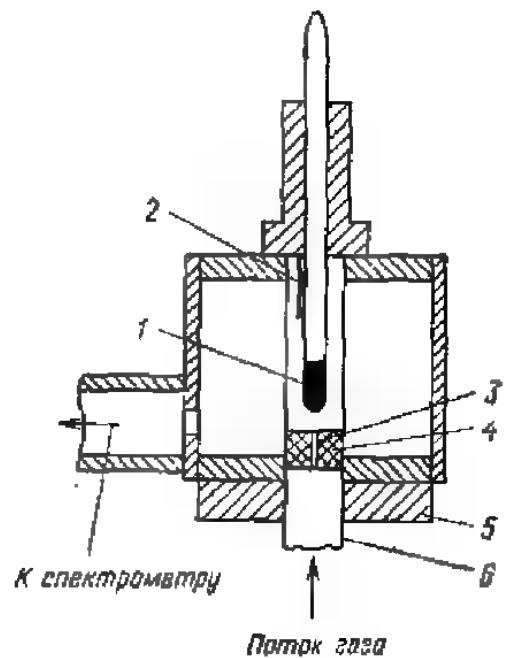


Рис. 3.13. Резонатор, содержащий кристалл рубина в качестве стандарта для измерения концентрации свободных радикалов [20].

1—образец; 2—термопара; 3—рубиновый стержень; 4—трафлоновая прокладка; 5—вращающаяся прокладка; 6—кварцевая трубка.

ветственно. Спектр записывается двухканальным приемником. Образец и стандарт могут быть терmostатированы независимо друг от друга.

Отношение объема резонатора к объему образца обычно приходится выбирать слишком малым, потому что, если большая часть резонатора заполнена образцом, большие диэлектрические потери снижают добротность резонатора. На практике только  $\sim 1-2$  мл неполярной жидкости или  $0,1-0,2$  мл полярной жидкости можно ввести в резонатор без существенного снижения  $Q$ . Таким образом, отношение  $\gamma_e/\gamma_s$  может быть порядка 10—100.

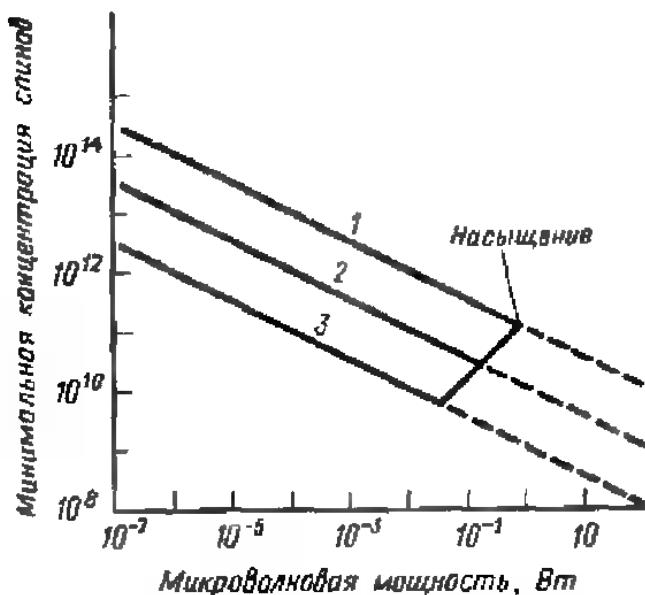


Рис. 3.10. Диаграмма оценки наименьшей определяемой концентрации радикалов.  
1 — 100 Гц, 2 — 10 Гц, 3 — 1 Гц

Единственный путь увеличения чувствительности (уменьшения  $N_{\text{min}}$ ) состоит в снижении ширины полосы  $S$  или увеличении микроволновой мощности. Мощность можно также увеличивать до определенного предела, когда заселенности магнитных энергетических уровней сравняются. В этом случае разность заселеностей  $\Delta N$  [уравнение (3.30)] стремится к нулю, и сигнал сначала расширяется, а затем затухает (насыщение). Чем разнее отдельные спектральные линии, тем ниже степень насыщения при данной температуре. При изучении свободных радикалов в растворе при ширине линий порядка 0,1 Гц для насыщения достаточно микроволновой мощности в несколько милливатт. На рис. 3.10 показана минимально определяемая концентрация спинов при различной микроволновой мощности и разной ширине линий. Эта диаграмма соответствует обычному спектрометру, работающему в  $X$ -диапазоне частот \*) с шириной полосы 10 Гц (время отклика 0,1 с).

\*) Диапазон частот примерно от 8 до 12 Гц. — Прим. ред.

Схема стандартного ЭСР-спектрометра показана на рис. 3.11. Микроволновые частоты обычно получают при помощи отражательного клаисторного микроволнового генератора [16]. Микроволны поступают в резонатор через мостовую систему, которая почти сбалансирована, когда магнитное поле находится вне области резонатора. Образец помещают в резонатор в таком месте,

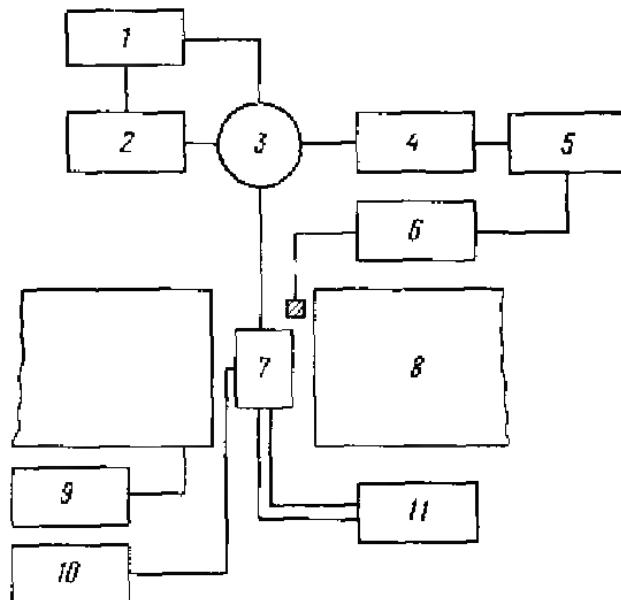


Рис. 3.11. Упрощенная схема ЭСР-спектрометра, работающего в X-диапазоне частот (9.2 Гц).

1—АКЧ; 2—микроволновый генератор; 3—частовая система; 4—приемник; 5—самописец; 6—измеритель поля протонов; 7—резонатор; 8—магнит; 9—подстройка поля; 10—модуляция поля; 11—устройство для контроля температуры.

где микроволновое магнитное поле максимально; он термостатируется потоком газообразного азота. Резонатор с образцом расположен между полюсами электромагнита, поле которого пробегает резонансную область. Частота микроволнового генератора устанавливается при помощи устройства автоматического контроля частоты (АКЧ).

Сигнал, отраженный в резонаторе, улавливается супергетеродинным или гомодинным приемником. В химических исследованиях обычно используют спектрометры с гомодинным приемником. В этом случае магнитное поле модулируется частотой 100 кГц и фаза сигнала детектируется так, что определяется производная (линия) поглощения. В таком методе можно использовать очень узкие S-полосы. Для правильного представления производной сигнала амплитуда модуляции должна быть намного меньше ширины отдельных линий. На практике используют модуляцию порядка  $1/2$  ширины линий. С возрастанием

Когда неспаренный электрон взаимодействует более чем с одним протоном или более чем с одной ядерной спиновой системой, линии ДЭЯР появляются при частотах, соответствующих постоянным СТС независимо от того, сколько эквивалентных спинов в каждой спиновой системе.

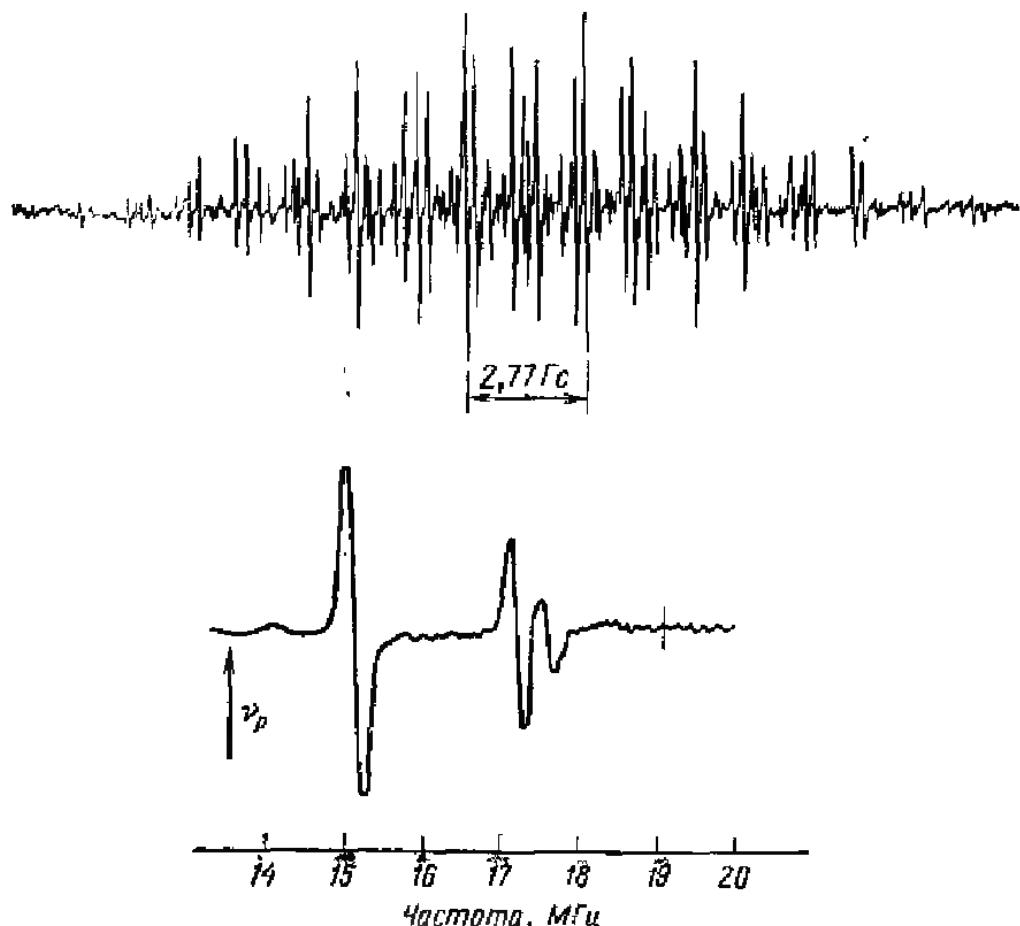
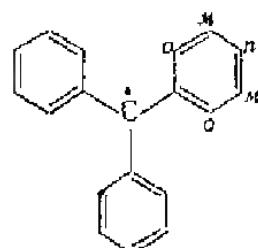


Рис. 3.16. Спектры ЭСР и ДЭЯР радикала трифенилметила [26].

В качестве примера на рис. 3.16 показаны спектры ДЭЯР и ЭСР радикала трифенилметила [26]. Структура радикала следующая:



В рассматриваемом радикале имеются три протонные спиновые системы, соответствующие орто-, пара- и мета-протонам. Каждая

*Орто-* и *мета*-система включает шесть протонов, а *пара*-система — три протона. В соответствии с уравнением (3.46) полное число линий в спектре ЭСР определяется выражением

$$N = \left(2 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} + 1\right)^2 \left(2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) = 196.$$

В реальном спектре разрешено значительно меньше линий (около 100). Очевидно, что определение постоянных взаимодействия для такого сложного спектра весьма затруднено.

Из спектра ДЭЯР, показанного на рис. 3.16, легко определить три постоянные, но из этого спектра не ясно, как их идентифицировать. В этом случае помогает спектр ЭСР. Например, наибольшая постоянная отвечает трем *пара* протонам, потому что соответствующее расщепление (8,4 МГц; 2,87 Гс) в спектре ЭСР дается квартетом (3 + 1 линии), указывающим на участие во взаимодействии трех протонов. Можно также наблюдать сигнал, соответствующий шести *орто*-протонам с немногим меньшей постоянной (7,31 МГц, 2,61 Гс). Взаимодействие, обусловленное шестью *мета*-протонами, непосредственно не проявляется в спектре ЭСР, однако в спектре ДЭЯР его можно наблюдать. Таким образом, комбинация спектра ДЭЯР со спектром ЭСР имеет большое значение для определения постоянных сверхтонкой структуры в случае сложных радикалов.

Кроме метода стационарного ДЭЯР существуют методы «динамического» ДЭЯР и ДЭЯР «со сдвигом пакета», которые используются в основном при изучении легированных кристаллов и полупроводников и не применяются в органической химии.

Метод ДЭЯР имеет два преимущества по сравнению с методом ЭСР. Первое состоит в простоте спектра: каждая группа эквивалентных протонов дает только одну линию в спектре ДЭЯР независимо от числа эквивалентных протонов в группе. Второе преимущество заключается в более высоком разрешении спектра. Недостаток метода ДЭЯР состоит в том, что чувствительность уменьшается приблизительно в 10 раз.

Условия для наблюдения сигналов ДЭЯР следующие [24]:

$$T_e \geq (T_1^e T_2^e)^{-1} \geq (\gamma_e \mathcal{H}_1)^{-1} \approx (\gamma_n \mathcal{H}_2)^{-1}, \quad (3.54)$$

где  $T_1^e$  — время электронной спин-решеточной релаксации,  $T_2^e$  — время электронной спин-спиновой релаксации,  $\gamma_e, \gamma_n$  — гиромагнитное отношение для электрона и ядра,  $\mathcal{H}_1$  — микроволновое поле,  $\mathcal{H}_2$  — радиочастотное поле,  $T_e$  — время обмена электронов [27], характеризующее обменное взаимодействие между неспаренными электронами.

Для детектирования протонных сигналов ДЭЯР свободных радикалов в растворе ( $T_1^e = 10^{-9} - 10^{-6}$  с) напряженность  $\mathcal{H}_2$

р. ч.-поля должна находиться между 10 и 100 Гц. Это требует использования р. ч.-генератора очень высокой мощности (1 кВт), который работает в импульсном режиме, чтобы уменьшить диссиацию тепла. Микроволновая мощность должна подстраиваться к насыщению, которое для растворов свободных радикалов наступает при мощности порядка 10 мВт. ЭСР-спектрометр должен иметь очень высокую стабильность.

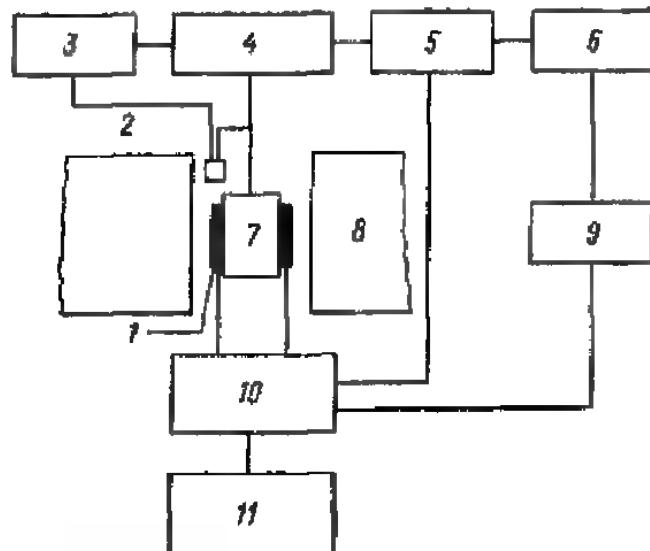


Рис. 3.17. Упрощенная схема ДЭЯР-спектрометра.

1—полевые обмотки ДЭЯР; 2—ДФПГ; 3—стабилизатор основной линии; 4—ЭСР-спектрометр; 5—декодировка импульсов; 6—самописец; 7—резонатор с образцом; 8—магнит; 9—отметчики частоты; 10—магнитный импульсный р. ч.-генератор; 11—развертка частоты.

Упрощенная схема ДЭЯР-спектрометра, описанного в работе [28], приведена на рис. 3.17. Обычно ЭСР-спектрометр снабжен детектором, принимающим импульсные сигналы, и самописцем. Микроволновые частоты стабилизируются в резонаторе, магнитное поле фиксируется по линиям спектра ЭСР. Мощный импульсный генератор поддерживает р. ч.-поле  $\mathcal{H}_2$ , изменяя его частоту линейно во времени. Кристаллический генератор используется для обеспечения самописцем отметок частоты. Стабилизатор применяют для поддержания магнитного поля в резонансе. Данная система основана на применении стандарта (например,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила), расположенного в микроволновой петле. Когда прибор автоматического контроля выводит частоту из резонанса, стабилизатор основной линии подстраивает магнитное поле к резонансному значению. Резонансное поле для стандарта и различные спектральные линии компенсируются небольшими дополнительными витками вокруг резонатора, содержащего стандарт.

ДЭЯР спектрометры выпускаются как дополнение к обычным ЭСР-спектрометрам. Метод ДЭЯР все более широко применяется для изучения сложных парамагнитных соединений.

### Двойной электрон-электронный резонанс (ДЭЭР)

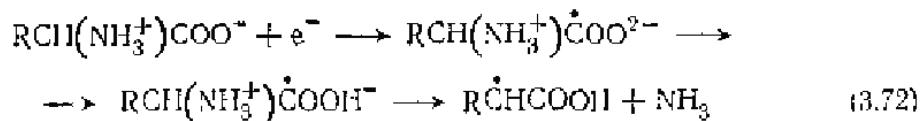
Двойной электрон-электронный резонанс — метод, в котором одновременно используются два микроволновых поля с различными частотами, а магнитное поле подбирается так же, как в методе ЭСР. Как было показано на рис. 3.15, два ЭСР перехода в системе из электрона и одного протона осуществляются по кросс-релаксационному механизму. Можно ожидать, что насыщение ЭСР-перехода влияет на заселенность других уровней и что интенсивность соответствующих линий ЭСР будет изменяться. Первый эксперимент по двойному электрон-электронному резонансу был проведен в 1960 г. Сорокиным и сотр. [29] на дефектах в монокристаллах при температуре жидкого гелия. Позже метод был применен для изучения свободных радикалов в растворах и твердых телах при более высоких температурах [30].

Чтобы подвергнуть образец действию двух микроволновых полей с разными частотами, используются специально сконструированные бимодальные резонаторы; причем одновременно возбуждаются две моды так, чтобы векторы полученных полей были перпендикулярны друг другу. В эксперименте, описанном в работе [30], применялся прямоугольный резонатор с возбужденными модами  $TE_{102}$  и  $TE_{103}$ . Мода  $TE_{103}$  использовалась для накачки, причем соответствующая микроволновая мощность была выше мощности, насыщающей переход. Мода  $TE_{102}$  использовалась в качестве наблюдающей. Моды можно было изменять по отдельности.

Теоретически показано и экспериментально подтверждено [31], что интенсивность ЭСР-сигнала, детектируемого при помощи слабого поля в измерительной системе, уменьшается, когда один из ЭСР-переходов насыщается и когда частота этого поля отличается от частоты насыщающего поля на целое число интервалов между уровнями сверхтонкой структуры.

Первая ДЭЭР-установка была сконструирована Хайдом и сотр. [30] с использованием высокомощного ( $\geq 100$  мВт) кристаллического генератора, оборудованного микроволновым диодным переключателем. С его помощью излучаемая микроволна прерывалась с частотой 20 Гц. Измерительная система включает маломощную ЭСР-установку (фирмы «Varian Associates») с супергетеродинным детектором и модуляцией поля на частоте 100 Гц. За обычным фазовым детектором с частотой 100 кГц следует другой фазовый детектор с частотой 20 Гц. Подобным

Диссоциативный электролитный захват обнаружен в процессах дезаминирования аминокислот в твердом состоянии. Установлено, что в результате облучения монокристаллов аминокислот возможны следующие процессы [39]:



### Детектирование свободных и связанных электронов в органических системах

Реакции свободных электронов с молекулами могут изучаться непосредственно только в газовой фазе, когда можно использовать электронный пучок с заданной кинетической энергией и определять заряженные продукты масс-спектрометрически. Таким способом была подтверждена возможность этих реакций. В жидкостях и твердых телах ситуация намного сложнее, потому что свободные электроны нельзя непосредственно детектировать. Прямой метод мог бы состоять в измерении тока, протекающего через образец при небольшой приложенной разности потенциалов. Однако в этом случае получают произведение концентрации носителей заряда (электронов и дырок) на соответствующие подвижности [уравнение (3.64)]. Подвижности электролов в органических жидкостях и твердых телах обычно неизвестны, поэтому нельзя вычислить концентрацию. Другая трудность состоит в том, что для измерения электропроводности используют металлические электроды, а с этих электродов носители заряда инжектируются в исследуемое вещество. В случае хороших изоляторов считается, что полная проводимость обусловлена такими инжектированными носителями. Кроме того, измеренные проводимости очень трудно отличить от эффектов токов смешения. Из-за этих трудностей до настоящего времени не существует надежных экспериментальных методов определения концентрации свободных электронов в твердых и жидких органических веществах. В случае возбуждения электролов в проводящее состояние при помощи облучения или высокозадиэнергетического излучения ситуация несколько улучшается, поскольку можно измерить происходящее при этом изменение электропроводности. Таким способом, используя излучение различной интенсивности, можно определить относительную концентрацию свободных электронов. В качестве примера на рис. 3.21 приведена схема эксперимента Кеплера [40] по импульсной фотопроводимости. Поверхность монокристалла антрацена освещается мощной вспышкой света. Частота света подбирается такой, чтобы он проходил только через узкий слой облучаемой поверхности

В этом случае образуются пары электрон — дырка. Если облучаемая поверхность отрицательно заряжена, то дырки немедленно рекомбинируют, а электроны диффундируют через кри-

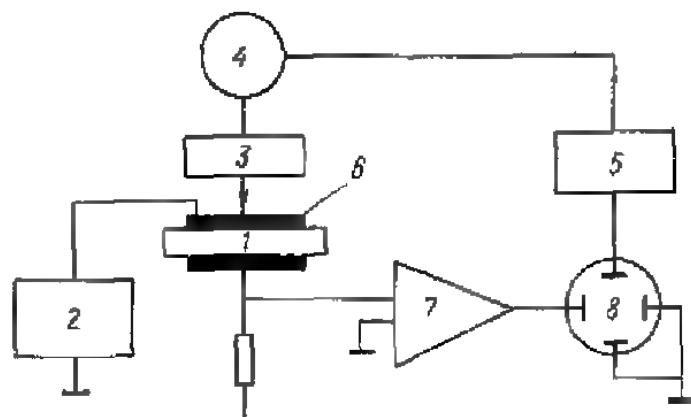


Рис. 3.21. Схема установки для измерения подвижностей электронов и дырок в органических поликристаллах [33].

т — образец; 2 — источник постоянного тока; 3 — фильтр; 4 — импульсная лампа; 5 — генератор; 6 — непрозрачный алюминиевый щиток; 7 — усилитель; 8 — осциллограф.

сталл и достигают положительного электрода. Это приводит к импульсу тока с продолжительностью, пропорциональной рас-

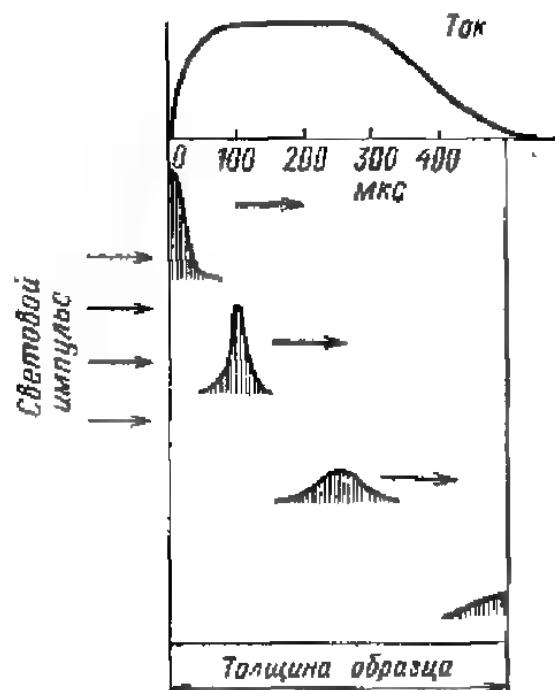


Рис. 3.22. Иллюстрация диффузии через кристалл носителей заряда, образованных при импульсном облучении [40].

стоянию между электродами — подвижности электронов. Типичный ток, возникающий после вспышки продолжительностью 1 мкс, показан на рис. 3.22. «Хвост» импульса соответствует распределению носителей заряда. Это распределение довольно узкое у поверхности, где образуются носители (рис. 3.22), и

Ускорение выражается формулой

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d}{dt} \left( \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} e\mathcal{E}. \quad (3.66)$$

Таким образом, ускорение пропорционально силе  $e\mathcal{E}$ , причем коэффициент пропорциональности называется эффективной массой электрона ( $m^*$ ), для которой имеет место равенство

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}. \quad (3.67)$$

Следовательно, эффективная масса электрона, движущегося в кристаллической решетке, зависит от кристаллической структуры. В общем случае масса  $m^*$  представляет тензор, потому что в разных направлениях ускорение, так же как и сила, не одинаково.

В соответствии с зонной моделью полная электронно-дырочная проводимость определяется выражением [35]

$$\sigma = 2e \left( \frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{1/2} (\mu_e + \mu_h) \exp \left[ -\frac{E_g}{2kT} \right]. \quad (3.68)$$

где  $T$  — температура,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$  — эффективные массы электрона и дырки соответственно,  $\mu_e$ ,  $\mu_h$  — соответствующие подвижности,  $E_g$  — энергетическая щель между зоной проводимости и валентной зоной системы.

Сравнение выражений (3.68) и (3.56) показывает, что энергия активации проводимости, которая может быть экспериментально определена путем измерения температурной зависимости проводимости, равна половине энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости.

Зонная модель электронно-дырочной проводимости оказалась очень полезной при изучении неорганических полупроводников. В случае органических полупроводников возникают определенные трудности при количественной интерпретации этой модели, потому что на больших расстояниях не всегда сохраняется периодическая структура [36]. Однако основные положения и терминология зонной модели используются при изучении органических систем.

Важное следствие рассмотренной выше концепции состоит в том, что всегда существует вероятность перехода электронов в свободное состояние, как бы сильно они ни были связаны. В самом деле, никакого совершенного изолятора не существует: в любой органической или неорганической системе наблюдается электрический ток, возникающий под действием приложенной внешней разности потенциалов. Электроны могут высвобождаться в любой органической системе благодаря воздействию

тепловой энергии, излучения или даже механической энергии. Свободные электроны могут снова попадать на химические и физические ловушки, т. е. они могут реагировать с молекулами ионами или же захватываться физическими потенциальными ямами. Реакции свободных электронов в органических системах изучены только в отдельных случаях, в частности в фотохимии и радиационной химии. Очевидно, что, когда энергия, переданная связанныму электрону, намного больше энергии связи, электрон будет приобретать высокую кинетическую энергию. Это может привести к вторичной ионизации. Поведение таких «горячих» электронов очень важно для фундаментальных фотохимических и радиационно-химических процессов.

Электроны могут быть захвачены и в жидкостях, особенно когда диэлектрическая проницаемость последних достаточно велика. Например, хорошо известно, что в водных растворах электроны могут стабилизоваться путем сольватации [37]. Установлено, что в органических жидкостях и растворах подобная стабилизация также возможна. Изучение роли свободных электронов в органических реакциях было начато совсем недавно.

Характерна следующая реакция свободного электрона с органической молекулой [38]:



где RX — органическая молекула (например, алкилгалогенид). Подобные реакции наблюдаются в газовой фазе, когда сродство к электрону атома X больше энергии связи R—X. Диссоциативный электронный захват наблюдается также при радиолизе растворов органических галогенидов и жидких гидрокарбонатов при низких температурах. Например,



В этом случае сродство к электрону атома X = Cl составляет 3,6 эВ, энергия связи R—X (т. е. C—Cl) равна 4,3 эВ. Образование метил-радикала в этой реакции установлено методом ЭСР. Измеренная концентрация метил-радикалов убывает строго по закону первого порядка. Экспериментально показано, что при радиолизе таких растворов при низких температурах диссоциативный электронный захват более вероятен, чем прямая реакция с атомами водорода, образующимися под действием облучения:



Реакции диссоциативного электронного захвата экспериментально установлены для других алфатических и ароматических галогензамещенных соединений.

где  $E_e$  — энергия активации процесса, который включает вы свобождение из ловушек и рекомбинацию, обусловливающую люминесценцию.

Интенсивность люминесценции как функция температуры — так называемая «кривая свечения» — выражается следующим образом [55]:

$$I(T) = \alpha \epsilon_0 N_0 \exp \left\{ \epsilon_0 \int_0^t \exp \left[ -\frac{E_e}{kT} \right] dt \exp \left[ -\frac{E_e}{kT} \right] \right\}, \quad (3.84)$$

где  $N_0$  — число связанных электронов при  $t = 0$ ,  $\alpha$  — коэффициент эффективности. В уравнении (3.84) интегрирование про-

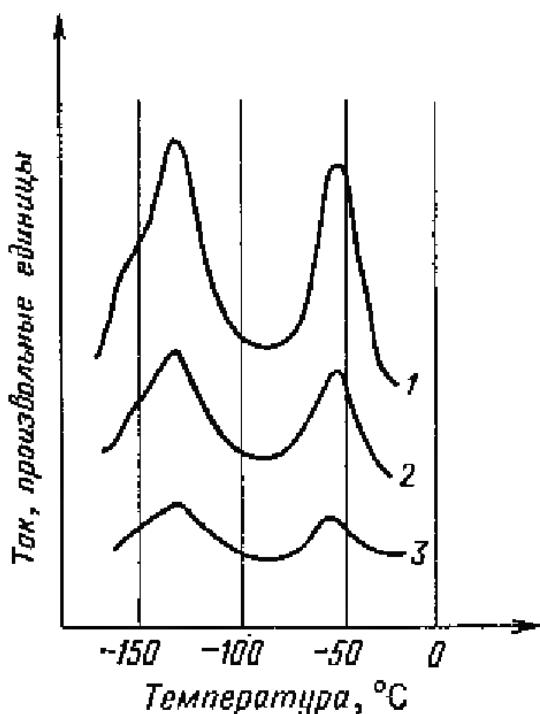


Рис. 3.29. Влияние фотоотбеливания на кривую свечения РТЛ полиэтилена [56]. Проводилось освещение образца видимым светом после облучения при температуре 77 К  
1 — неосвещенный образец; 2 — освещение в течение 2 мин; 3 — освещение в течение 30 мин.

водится по времени, поэтому форма кривой свечения и интенсивность зависят от скорости нагревания. Если проводить нагревание, линейное по времени со скоростью  $\beta = dT/dt$ , из уравнения (3.84) получим

$$\frac{\epsilon_0 k T_m^2}{\beta E} = \exp \left[ \frac{E_e}{k T_m} \right], \quad (3.85)$$

где  $T_m$  — температура, которой соответствует максимум на кривой. При помощи уравнения (3.85) можно вычислить энергию активации.

Для точного определения констант скоростей и энергий активации необходимо измерять интенсивность люминесценции как функцию времени при различной постоянной температуре. Этот прецизионный метод редко используют из-за технических труд-

ностей. Обычно измерение температуры проводят в процессе эксперимента и анализа полученной кривой свечения.

На рис. 3.29 показана Кривая свечения для облученного полиэтилена низкой плотности [56]. Эта кривая РТЛ получена после облучения образца электронами, ускоренными до энергии 1,6 МэВ при температуре жидкого азота и нагревании образца со скоростью  $12^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Некоторые образцы перед измерениями отбеливались видимым светом при температуре жидкого азота. Рис. 3.29 показывает, что исследуемый полимер дает три заметных пика: два — области от  $-120$  до  $-130^{\circ}\text{C}$  и один при  $-30^{\circ}\text{C}$ .

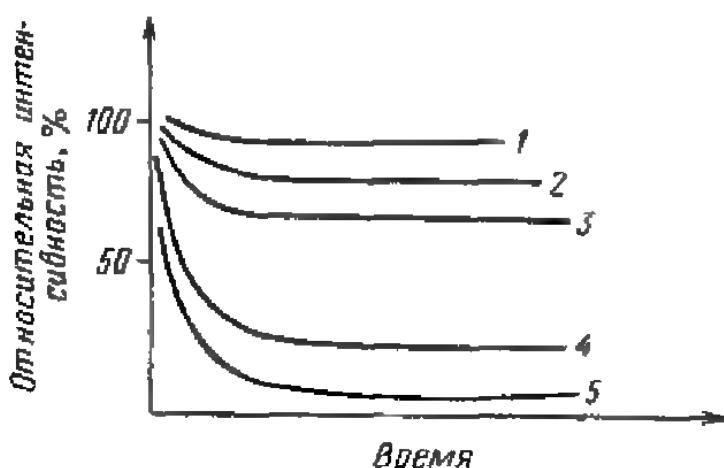


Рис. 3.30. Ступенчатый характер фотоотбелывания кривых свечения РТЛ в полиэтилене [56].

1 — 10 000 Å; 2 — 8 000 Å; 3 — 6 120 Å; 4 — 4 150 Å; 5 — без фильтра.

В результате фотоотбелывания интенсивность пиков существенно снижается. Установлено, что снижение интенсивности пиков РТЛ уменьшается с увеличением энергии фотонов. Это явление проиллюстрировано на рис. 3.30, где также показана кинетика фотоотбелывания. Из рис. 3.30 ясно, что фотоотбелывание, детектируемое методом РТЛ, имеет ступенчатый характер, так же как и убывание концентрации связанных электронов в зависимости от температуры или убывание концентрации радикалов. Из подобных измерений можно получить важную информацию о центрах захвата носителей заряда.

Интерпретация кривых РТЛ не очень проста, так как люминесценция существенно зависит от концентраций примесей в образце [57]. В полимерах всегда присутствуют малые количества примесей (окклюдирующий кислород, стабилизаторы, продукты распада и т. д.). В приведенном выше примере пики РТЛ условно приписывают соответственно релаксационным  $\beta$ - и  $\gamma$ -переходам в полимере. Однако это оказывается неправильным при сравнении кривой свечения РТЛ со спектром механической релаксации [58]. Полиэтилен низкой плотности характеризуется

только совокупность однородно захваченных электронов будет давать заметные линии в спектре ЭСР. Кроме того, некоторые ловушки могут содержать четное число электронов или пары электрон — дырка с компенсирующими друг друга сигналами, что и позволяет наблюдать их при помощи спектра ЭСР.

Методом ЭСР иногда удается измерить проводимость электронов в металлах, а также электронов и дырок в полупроводниках [52]. В результате сильного обменного взаимодействия линии в спектрах ЭСР этих систем особенно резкие (0,01 Гц). Органические полупроводники обычно также дают спектр ЭСР, однако непосредственных соотношений между параметрами свойствами и проводимостью в этом случае до сих пор не установлено.

### Радиотермolumинесценция (РТЛ)

Радиотермolumинесценция — метод изучения эффектов, обусловленных связанными электронами, дырками и ионами в твердых телах в результате действия высокоэнергетического излучения. При нагревании люминесценция возникает при взаимодействии высвобождающихся носителей заряда с молекулами, переходящими в возбужденные состояния; последние в свою очередь распадаются и переходят в основное состояние, что сопровождается люминесценцией. В случае высвобожденных из ловушек электронов такая реакция схематически может быть представлена следующим образом:



где  $M^*$  — молекула в возбужденном состоянии. В гл. 8 будет показано, что в твердых телах возбуждение делокализуется на нескольких молекулах с образованием экситонных состояний. Таким образом, в действительности  $M^*$  — такое состояние. Молекула  $M$ , с которой взаимодействует высвобожденный из ловушки носитель заряда, может принадлежать как матрице твердого тела, так и примеси. Оказалось, что во многих случаях наблюдаемая термolumинесценция обусловлена примесями, например наличием окклюдированных газов.

При облучении из ловушек высвобождаются и электроны, и дырки. В этом случае термolumинесценция может быть обусловлена реакциями:



Аналогичные уравнения можно записать для положительных и отрицательных ионов. Например, молекулы примеси, понизившие облучением и высвобождающиеся при нагревании, могут взаимодействовать с молекулами вещества.

Метод радиотермolumинесценции (РТЛ) был применен в 1960 г. Никольским и Бубеном [53] для изучения органических твердых тел и в дальнейшем существенно усовершенствован Чарлесби и Патрижем [54]. Обзор современного состояния исследований в этой области дан в работе [55].

Экспериментальная установка показана на рис. 3.28. Образец расположен в терmostатированном медном блоке и через узкое отверстие может облучаться рентгеновскими лучами при температуре, близкой к температуре жидкого азота. При помощи устройства для программирования температуры образец

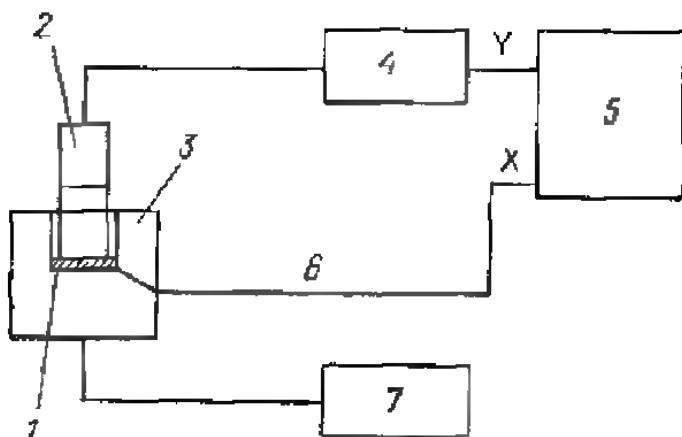


Рис. 3.28. Экспериментальная установка для записи кривой спления РТЛ.

1—образец; 2—фотоумножитель; 3—терmostатированный медный блок; 4—усилитель; 5—двукоординатный самонесущий блок; 6—терминалы; 7—программирование температуры.

можно нагревать с постоянной скоростью. Свет люминесценции детектируется фотоэлектронным умножителем, а его интенсивность регистрируется как функция температуры. Используя интерференционные фильтры, можно выделить отдельные спектральные полосы. Поверхность образца можно изолировать для того, чтобы исключить ионизацию в процессе облучения и осаждения влаги. Измерения РТЛ можно проводить также в атмосфере некоторых газов.

Показано [55], что в большинстве случаев кинетика ослабления люминесценции как функция времени подчиняется закону первого, а не второго порядка. Таким образом, скорость этой реакции имеет следующий вид:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\kappa N(t), \quad (3.82)$$

где  $N(t)$  — концентрация захваченных носителей заряда,  $\kappa$  — константа скорости процесса. Температурная зависимость обычно подчиняется уравнению Аррениуса

$$\kappa(T) = \kappa_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (3.83)$$

Энергия связи C—Cl в  $\text{CCl}_4$  составляет 3 эВ, поэтому верхний предел интервала Оре  $E^* \approx 3$  эВ и потенциал ионизации  $V_I(\text{CCl}_4) = 11,1$  эВ. Следовательно, интервал Оре в соответствии с уравнением (3.23) имеет отрицательное значение ( $-1,3$  эВ), т. е. реакция (3.96) предотвращает образование позитрона, «закрывая» интервал Оре. В результате интенсивность

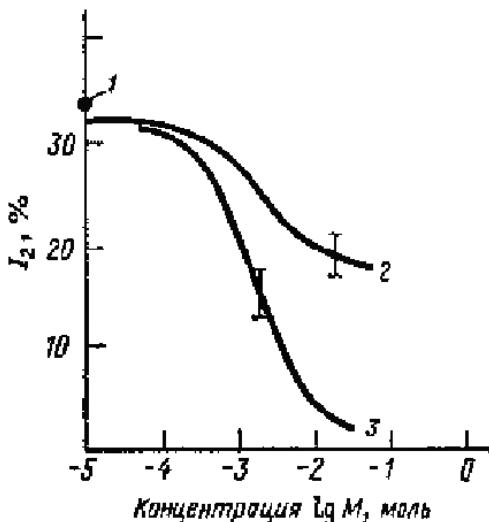
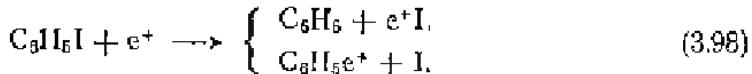
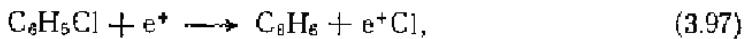


Рис. 3.36. Химическое ингибирование образования позитрона в бензоле при помощи хлор- и иодбензола [66]  
1 — чистый бензол; 2 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; 3 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ .

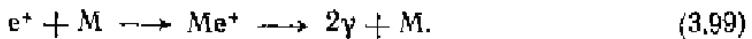
долгоживущей компоненты снижается при добавлении  $\text{CCl}_4$ , поскольку она в основном обусловлена образованием парапозитрона.

Аналогичный эффект показан на рис. 3.36 для смеси бензола с хлор- и иодбензолом. Здесь снова интенсивность долгоживущей компоненты  $2\gamma$ -аннигиляции в бензоле резко снижается при добавления хлор- или иодбензола. Соответствующие реакции следующие [66]:



Реакции (3.97) и (3.98) аналогичны реакциям диссоциативного захвата электронов (разд. 3.3). Такой тип реакций позитронов называют *диссоциативным захватом позитронов*. В отличие от четыреххлористого углерода в галогенбензолах величина  $I_2$  не падает до нуля. Для хлор-, бром- и иодбензола парапозитроний образуется с выходом 20, 10 и 6% соответственно.

Кроме диссоциативного захвата позитронов существует возможность простого присоединения позитрона к молекуле с образованием иона:



Эта реакция аналогична реакциям присоединения электрона к молекулам (разд. 3.3). Время жизни комплекса  $Me^+$  прибли-

женно выражается следующей формулой [4]:

$$\tau (\text{Me}^+) = \frac{10^{-13}}{\left[ 1 - \frac{E_d}{E_{\text{exc}}} \right]^{n-1}}, \quad (3.100)$$

где  $E_d$  — энергия диссоциации комплекса,  $E_{\text{exc}}$  — первый возбужденный уровень энергии,  $n$  — номер колебательной моды молекулы М.

В табл. 3.1 приведены времена жизни  $\tau_2$  и интенсивность  $I_2$  долгоживущих компонент распада позитрония для различных органических материалов. Данные таблицы показывают, что введение галогензамещенных соединений всегда приводит к сильным изменениям интенсивности  $I_2$ , соответствующей реакциям захвата позитронов, в то время как времена жизни  $\tau_2$  не слишком сильно изменяются.

Таблица 3.1

Аннигиляция позитронов в органических жидкостях [77, 78]

Молекула	Время жизни долгоживущей компоненты, нс	Относительная интенсивность долгоживущей компоненты, %
Бензол	2,5±0,1	41±3
Толуол	2,3±0,1	45±3
Этилбензол	2,2±0,1	20±1
Изопропилбензол	1,9±0,1	31±2
Фторбензол	1,8±0,1	24±2
Хлорбензол	1,6±0,2	6±2
Бромбензол	1,6±0,1	9±2
Иодбензол	1,6±0,3	4±2
Ксиол		
пара	2,1±0,1	24±2
мета	2,2±0,1	19±1
ортого	2,2±0,1	12±1
n-Гексан	2,25±0,05	38±2
Циклогексан	2,1±0,1	30±2
1-Хлоргексан <sup>a</sup>	1,98±0,05	16±2
1-Иодгексан <sup>a</sup>	1,8±0,2	4±2
Хлорциклогексан <sup>a</sup>	1,98±0,05	15±2

<sup>a</sup> По данным [79].

### Парамагнитное тушение

С точки зрения органической химии очень интересно изучать взаимодействие ортопозитрония (*o*-Ps) с парамагнитными веществами, т. е. со свободными радикалами. В *o*-Ps спины электрона и позитрона выстраиваются параллельно с образованием

смеси иодбензола и бензола для различных концентраций иодбензола. Видно, что очень небольшая концентрация иодбензола зачительно изменяет участок кривой, соответствующий большому времени жизни (долгоживущая компонента).

Как было строго показано для газов и полуколичественно для жидкостей и растворов, долгоживущая компонента кривых  $2\gamma$ -аннигиляции соответствует аннигиляции парапозитрония ( $n$ -Ps) [67], а короткоживущая компонента в кривой распада

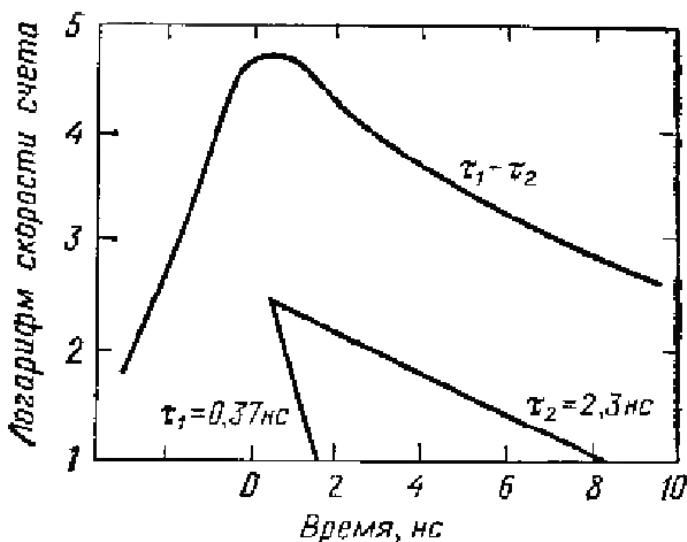


Рис. 3.33. Распад позитронов в полистироле [56].

(участок кривой, соответствующий небольшому времени жизни  $\tau_1$ ) приписывается процессу прямой аннигиляции.

Очень полезным экспериментальным параметром, описывающим химические реакции позитрона и позитрония, является относительная интенсивность долгоживущей компоненты  $2\gamma$ -аннигиляции, определяемая по формуле

$$I_2 = \frac{I(\tau_2)}{I}. \quad (3.93)$$

где  $I(\tau_2)$  — интенсивность (скорость счета), соответствующая времени жизни  $\tau_2$ ,  $I$  — полная интенсивность.

Относительная интенсивность  $I_2$  пропорциональна количеству парапозитрония  $P$  [4]:

$$I \approx \frac{3}{4} P. \quad (3.94)$$

Согласно модели Оре (разд. 3.1), вероятность образования позитрония почти постоянна внутри интервала Оре, поэтому

$$P(n\text{-Ps}) \approx \frac{4}{3} I_2 = \frac{E^* - (V_t - 6,8)}{E^*}. \quad (3.95)$$

где  $E^*$  — высшая энергия интервала Оре,  $V_i$  — потенциал ионизации молекулы. Для бензола  $E^* = 4,72$  эВ,  $V_i = 9,25$  эВ и

$$P(n\text{-Ps}) = 48\%, \quad I_2 = 36\%.$$

Таким образом, интенсивность долгоживущей компоненты распада позитронов приписывается в основном образованию парапозитрония. Изучение химических реакций позитрона состоит в измерении возмущения интервала Оре ■ результате

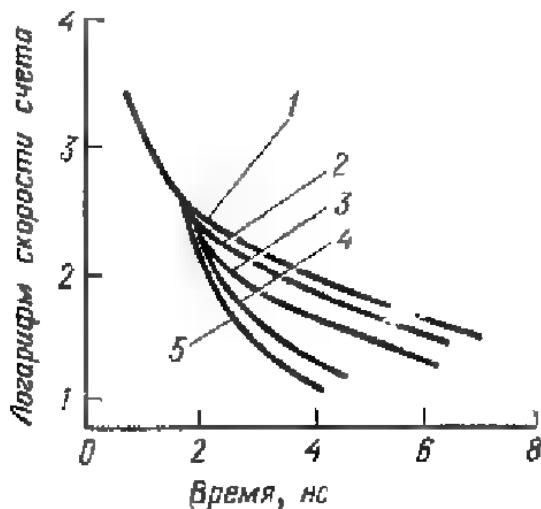


Рис. 3.34. Распад позитронов в смеси бензола с иодбензолом [66].

1 — чистый бензол, 2 —  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 —  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 4 —  $3 \cdot 10^{-1}$  моль/л; 5 — чистый подбензол.

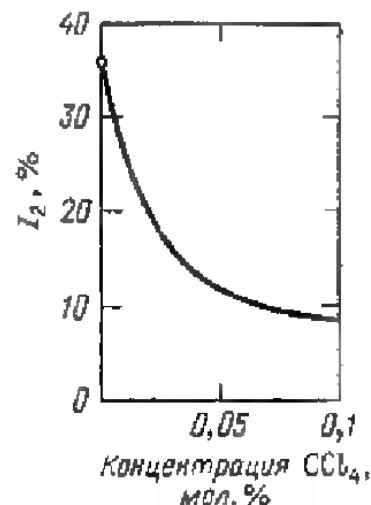
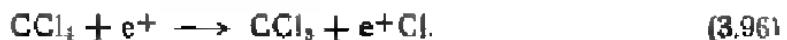


Рис. 3.35. Химическое ингибирование образования позитрония в бензоле при помощи четыреххлористого углерода [68].

химических взаимодействий. Измерение верхнего энергетического предела интервала Оре  $E^*$  зависит от истории позитрона до достижения им этого интервала. Величина  $E^*$  обычно определяется по нижнему интервалу энергии, в котором позитрон может передавать энергию молекулам. В большинстве случаев это первое возбужденное состояние молекул среды, через которую движется позитрон. Однако если электрон взаимодействует с молекулой и энергия реакции ниже энергии первого возбужденного состояния,  $E^*$  уменьшается и соответственно сужается интервал Оре. Такой эффект называют *химическим торможением образования позитрония* [4].

В качестве примера на рис. 3.35 показана величина  $I_2$ , измеренная для аннигиляции позитронов в бензоле, содержащем  $\text{CCl}_4$  [68]. Добавление  $\text{CCl}_4$  в небольшой концентрации сильно снижает интенсивность долгоживущей компоненты. Это явление объясняется следующей реакцией [66]:



ном поле имеет следующий вид:

$$\left[ -\frac{1}{2m^*r^2} (\hat{D} - \hat{\mathbf{L}}^2) + V(r) \right] \psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi). \quad (4.9)$$

Для атома водорода  $V(r) = e^2/r$ . В общем случае, когда рассматривается один электрон в поле ядра с зарядом  $Z$ ,  $V(r) = -Ze^2/r$ . Уравнение (4.9) можно решить, разделив переменные, т. е. записывая волновую функцию как

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta_l^m(\theta)\Phi_l^m(\varphi), \quad (4.10)$$

где  $R(r)$  — радиальная волновая функция, являющаяся решением уравнения

$$\hat{D}R(r) + 2m^*r^2 [E - V(r)] R(r) = \gamma R(r) \quad (4.11)$$

( $\gamma$  — константа разделения).

Уравнение (4.11) можно решить, если известна точная форма потенциала  $V(r)$ . Для кулоновского потенциала  $R(r)$  выражается через обобщенные полиномы Лагерра [1]

$$R_n^l = N_n p^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right), \quad (4.12)$$

где  $n = 1, 2, 3, \dots$  — главное квантовое число,  $l = 0, 1, \dots, n-1$  — азимутальное квантовое число ( $n-1 \geq l \geq 0$ ),  $p = (4m^*E/\hbar^2)r$  — безразмерная переменная,  $N_l$  — нормировочный множитель.

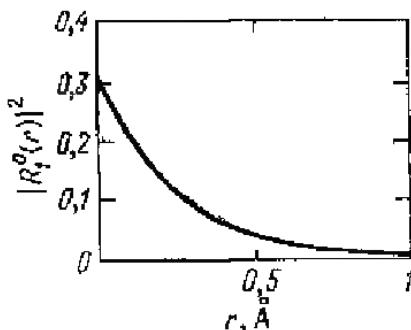


Рис. 4.1. Радиальное распределение электронной плотности в атоме водорода.

Собственные значения энергии для таких состояний равны

$$E_n = \frac{Z^2 e^4 m^*}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (4.13)$$

Таким образом, эти значения энергии определяются только главным квантовым числом, хотя собственные функции зависят от азимутального квантового числа  $l$ . Низшим энергетическим водородоподобным состоянием является состояние с  $n = 1$ ,  $l = 0$  ( $1s$ -состояние). Соответствующее вероятностное распределение электронной плотности, пропорциональное  $|R_1^0|^2$ , для атома водорода представлено на рис. 4.1. Из рисунка видно, что вероятность нахождения электрона в заданном элементе объема  $dV$

максимальна вблизи ядра и экспоненциально убывает при удалении от него. Это — общее свойство водородоподобных  $s$ -орбиталей для любого значения главного квантового числа  $n$ .

Волновые функции  $\Theta_l^m(\theta)$  и  $\Phi_l^m(\varphi)$  являются собственными функциями операторов орбитального момента импульса  $\hat{L}^2$  и  $\hat{L}_z$  соответственно.

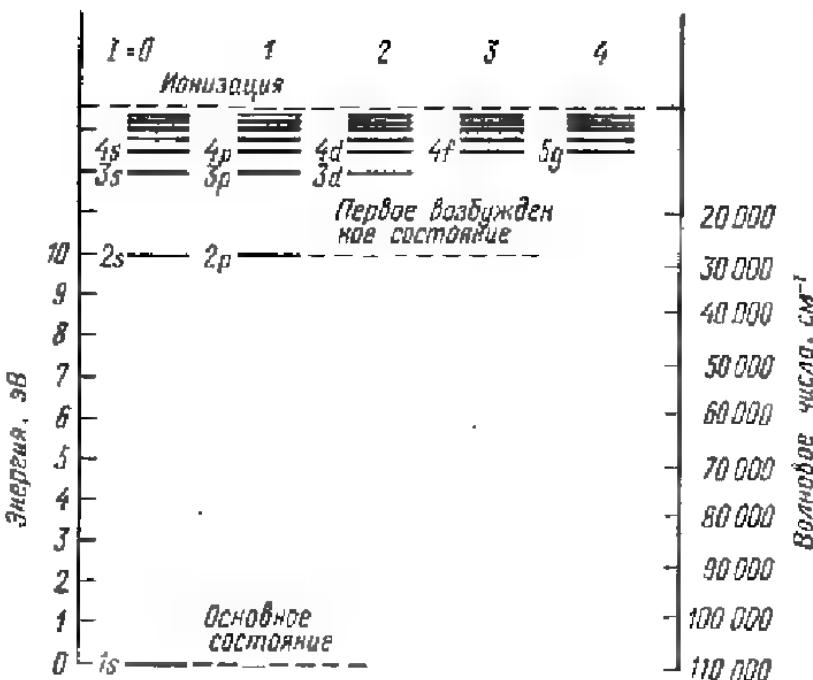


Рис. 4.2. Энергетические уровни атома водорода

Функция  $\Phi_l^m(\varphi)$  имеет вид

$$\Phi_l^m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im_l\varphi), \quad (4.14)$$

где  $-l \leq m_l \leq l$  — магнитное квантовое число, связанное с проекцией орбитального момента импульса

$$\hat{L}_z \Phi_l^m(\varphi) = m_l \hbar \Phi_l^m(\varphi). \quad (4.15)$$

Набор собственных значений для атома водорода представлен на рис. 4.2. Состояния с  $l=0$  (орбитальный момент импульса равен нулю) называют  $s$ -состояниями, состояния с  $l=1, 2, \dots$  называют  $p, d, f$  состояниями соответственно. Соответствующие волновые функции — орбитали ( $s, p, d, f$ ).

Функции  $Y_l^m = \Theta_l^m(\theta)\Phi_l^m(\varphi)$  называют сферическими гармониками. Для сферических гармоник существует другая запись, которая иногда используется в квантовой химии. Так как

$$\exp(im_l\varphi) = \cos m_l\varphi + i \sin m_l\varphi,$$

## Г л а в а 4

# АТОМЫ И ИОНЫ

Квантовая теория изолированных атомов и ионов достаточно хорошо разработана и подтверждена экспериментально. Хотя химия структура изолированных атомов и ионов не важна сама по себе, атомные волновые функции и состояния широко используются для построения и объяснения более сложных систем — органических молекул и свободных радикалов. В этой главе очень кратко описаны основные свойства атомных состояний, причем особое внимание уделено тем атомам и ионам, которые играют наиболее существенную роль в органической химии: водород, углерод, азот. Так как детальные расчеты для многоэлектронных атомов достаточно сложны, рассмотрены лишь те принципиальные положения, которые существенны с точки зрения химика. Специальная литература, касающаяся подробностей этих вычислений, приведена в конце главы.

### 4.1. ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ ОРБИТАЛИ

Задача об атоме водорода может быть очень легко рассмотрена с привлечением формальных методов, описанных в гл. 1. В общей постановке эта проблема известна как задача о движении в центральном поле, т. е. рассматривается система из двух частиц с массами  $m_1$  и  $m_2$  и потенциалом взаимодействия  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . В случае атома водорода  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — кулоновский потенциал взаимодействия, а массы частиц — массы протона и электрона. Кинетическая энергия такой системы выражается как

$$E_k = \frac{1}{2} m^* \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{1}{2} m_t \dot{\mathbf{r}}_{cg}^2, \quad (4.1)$$

где  $\mathbf{r}$  — вектор, определяющий положение одной частицы (электрона) относительно другой (протона),  $\mathbf{r}_{cg}$  — положение центра тяжести системы,  $m^*$  — приведенная масса,  $m_t$  — полная масса;

$$m^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad m_t = m_1 + m_2. \quad (4.2)$$

Гамильтониан такой системы записывается в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_t} \nabla_{cg}^2 + V(r), \quad (4.3)$$

где  $\nabla_{cg}^2$  — лапласиан, в котором дифференцирование проводится по координате центра тяжести. Предполагая, что полную волновую функцию можно записать в виде произведения, т. е.

$$\Psi_{total} = \Psi(r) \Psi_{cg}(r_{cg}),$$

получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi(r) + V(r) \Psi(r) = E \Psi(r), \quad (4.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_t} \nabla_{cg}^2 \Psi_{cg}(r_{cg}) = E_{cg} \Psi_{cg}(r_{cg}). \quad (4.5)$$

Уравнение (4.5) точно такое же, как и для свободной частицы: оно описывает движение центра тяжести системы. Уравнение (4.4) представляет уравнение Шредингера для частицы массы  $m^*$  в потенциальном поле  $V(r)$ . Полная энергия системы равна

$$E_{total} = E + E_{cg},$$

где  $E$  — энергия движения частицы с приведенной массой  $m^*$  относительно центра тяжести. Когда нет внешнего поля, т. е. атом изолирован,  $E_{cg}$  точно равна кинетической энергии движения атома как целого.

Для атомов и ионов потенциал  $V(r)$  можно считать сферически симметричным, поэтому уравнение (4.4) удобнее записывать в сферических координатах  $r$ ,  $\Theta$  и  $\Phi$ , тогда оператор Лапласа принимает вид

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right). \quad (4.6)$$

Можно показать, что в этом выражении второй член непосредственно связан с оператором орбитального момента импульса  $\hat{L}^2$ . Первый член зависит только от координаты  $r$  и представляет центрально-симметричную часть. Здесь удобно ввести следующий оператор:

$$\hat{D} = \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}, \quad (4.7)$$

тогда для рассматриваемой системы гамильтониан записывается как

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m^* r^2} (\hat{D} - \hat{L}^2) + V(r) \quad (4.8)$$

и называется одноэлектронным гамильтонианом системы в центральном поле. Уравнение Шредингера для движения в централь-

## Полная энергия

$$E = \langle \hat{E}_k \rangle_{av}^{\eta} + \langle \hat{V} \rangle_{av}^{\eta}, \quad (4.30)$$

где индекс  $\eta$  означает, что усреднение ведется по «растянутым» волновым функциям, которые можно считать известными, так как параметр  $\eta$  уже определен. Применение теоремы вириала гарантирует, что масштабное преобразование приводит к наиболее точным собственным значениям энергии из тех, которые могут быть получены при помощи данных пробных волновых функций.

Сравнение с точными значениями энергии для атома гелия показывает [4], что величины потенциальной энергии, полученные при помощи масштабного преобразования водородоподобных орбиталей, несколько завышены, т. е. вклад межэлектронного отталкивания немного переоценен. С другой стороны, вклад кинетической энергии несколько недооценивается. Потенциал ионизации атома гелия, полученный в таких вычислениях, оказывается на 0,05 а. е. ниже точного значения. Для атомов с большим числом электронов ошибка возрастает, что указывает на то, что волновые функции вида (4.26) недостаточно точны.

## Спин-орбитали

Как было отмечено в гл. 3, нерелятивистское уравнение Шредингера не учитывает спин электрона. Однако релятивистское уравнение Дирака (см. гл. 3) гораздо более сложно в математическом отношении и не используется в квантовохимических расчетах. Поэтому полученные при решении уравнения Шредингера волновые функции должны быть поправлены с учетом спина. Согласно методу Паули и Дарвина [5], спин учитывается введением спиновых волновых функций  $\alpha$  и  $\beta$  Паули (см. гл. 1).

Водородоподобные орбитали, дополненные спиновыми функциями Паули, называют спин-орбиталами. В общем виде спин-орбитали записываются так:

$$S(r, \sigma) = \Phi(r) \omega(\sigma), \quad (4.31)$$

где  $\Phi(r)$  — пространственная орбиталь,  $\omega(\sigma)$  — спиновая собственная функция,  $\sigma$  — спиновая координата. Так как  $\omega(\sigma)$  принимает только два значения,  $\alpha$  и  $\beta$ , для каждой пространственной орбитали  $\Phi(r)$ , две спин-орбитали можно представить в виде

$$S^a = \Phi(r) \alpha, \quad S^b = \Phi(r) \beta. \quad (4.32)$$

Полная волновая функция атома или иона строится в виде комбинации этих спин-орбиталей. Однако в такую комбинацию

не могут входить простые произведения орбиталей, так как полные волновые функции должны обладать симметрией по отношению к перестановке координат электронов. Как было отмечено в гл. 3, полная волновая функция системы фермионов (частиц со спином  $\frac{1}{2}$ ) должна быть антисимметричной по отношению к перестановке их координат. Соответственно пространственные и спиновые функции многоэлектронного атома должны быть скомбинированы таким образом, чтобы получалась антисимметричная волновая функция. Этого легко добиться, сироя определители для отдельных спин-орбиталей.

Полная волновая функция  $N$ -электронной системы представляется в виде

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} S_1(1) & S_2(1) & \dots & S_N(1) \\ S_1(2) & S_2(2) & \dots & S_N(2) \\ \vdots & & & \\ S_1(N) & S_2(N) & \dots & S_N(N) \end{vmatrix} = \det S. \quad (4.33)$$

Такие выражения называют определителями Слейтера [6].

Полученная волновая функция антисимметрична в силу того, что перестановка любых двух строк определителя ведет к изменению его знака. Принцип запрета Паули выполняется автоматически, так как если два столбца определителя совпадают (два электрона находятся на одной спин-орбитали), то определитель равен нулю. Для нормировки функции требуется ввести множитель  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ . Отдельные спин-орбитали должны быть ортонормированы.

Как следует из выражения (4.33), требование антисимметричности волновой функции по отношению к перестановке координат приводит к смешению пространственных орбиталей. Поэтому в случае многоэлектронного атома нельзя считать, что электрон занимает определенную пространственную орбиталь, как для водородоподобных атомов. Далее, в общем случае становится невозможным разделение полной волновой функции многоэлектронного атома на пространственную и спиновую части. Тем не менее при расчете средних (ожидаемых) значений операторов, не зависящих от спина, спиновая часть волновой функции дает единицу [7]. Таким образом, все предыдущие результаты, полученные в пренебрежении спином электрона, сохраняются до тех пор, пока рассматриваются операторы, не зависящие от спина (гамильтониан, момент импульса).

Кроме определителя Слейтера существует другой способ построения антисимметричной волновой функции многоэлектронного атома из спин-орбиталей. Этот метод основан на том, что, согласно уравнению (4.32), из каждой пространственной орбитали могут быть получены две спин-орбитали. Используя

принцип запрета Паули, можно построить  $2N$ -электронную систему из  $N$  пар пространственных орбиталей вида

$$S_i^{\alpha} S_i^{\beta} = \Phi_i \bar{\Phi}_i, \quad (4.34)$$

где черта означает умножение  $\phi$  на  $\beta$ , а не обозначенная чертой функция — умножение  $\phi$  на  $\alpha$ . Следовательно, согласно принципу запрета Паули, каждая пространственная орбиталь занята двумя электронами со спинами  $\alpha$  ( $+1/2$ ) и  $\beta$  ( $-1/2$ ) соответственно. Полная волновая функция  $2N$ -электронной системы выражается при помощи следующего определителя [8]:

$$\Psi = [(2N)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) \bar{\Phi}_1(2) & \dots & \Phi_N(1) \bar{\Phi}_N(2) \\ \Phi_1(3) \bar{\Phi}_1(4) & \dots & \Phi_N(3) \bar{\Phi}_N(4) \\ \vdots & & \vdots \\ \Phi_1(2N-1) \bar{\Phi}_1(2N) & \dots & \Phi_N(2N-1) \bar{\Phi}_N(2N) \end{vmatrix} \quad (4.35)$$

или при использовании упрощенной формы записи определителя имеем

$$\Psi = [(2N)!]^{-1/2} |\Phi_1 \bar{\Phi}_1, \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_N \bar{\Phi}_N|. \quad (4.36)$$

Эта волновая функция является собственной функцией оператора  $\hat{\mathbf{L}}^2$ . Значение полного спина равно нулю, так как спины электронов попарно компенсируются. Атомное состояние, описываемое волновой функцией  $\Psi$ , является синглетным.

### Кулоновский и обменный интегралы

Если полная волновая функция многоэлектронного атома построена из спин-орбиталей, возможно вычисление среднего значения полного гамильтониана, включающего и межэлектронное отталкивание. Полный гамильтониан (в атомных единицах)  $2N$ -электронной системы имеет вид

$$\hat{H}_{\text{total}} = \sum_{\mu=1}^{2N} \hat{H}_{\mu}^0 + \sum_{\nu, \mu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}, \quad (4.37)$$

где  $\hat{H}_{\mu}^0$  — гамильтониан системы невзаимодействующих частиц, действующий на координаты  $\mu$ -го электрона:

$$\hat{H}_{\mu}^0 = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \frac{Z}{r_{\mu}}. \quad (4.38)$$

Среднее значение полного гамильтониана для волновой функции вида (4.36) обычно записывается как [9]

$$\langle \hat{H}_{\text{total}} \rangle_{av} = 2 \sum_{i=1}^N e_i^0 + \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (4.39)$$

где индексы  $i$  и  $j$  относятся к орбиталям, суммирование проводится по  $N$  пространственным орбиталям, соответствующим  $2N$  электронам, и

$$e_i^0 = \langle \Phi_i | \hat{H}^0 | \Phi_i \rangle. \quad (4.40)$$

Функции  $\Phi_i$  не обязательно являются собственными функциями гамильтониана системы невзаимодействующих частиц  $\hat{H}^0$ , поэтому  $e_i^0$  не являются собственными значениями энергии. Величину

$$\mathcal{I}_{ij} = \left\langle \Phi_i(\mu) \Phi_j(v) \left| \frac{1}{r_{\mu v}} \right| \Phi_i(\mu) \Phi_j(v) \right\rangle, \quad (4.41)$$

где  $v$  и  $\mu$  — координаты электронов,  $\Phi_i$  и  $\Phi_j$  — пространственные орбитали,  $r_{\mu v}$  — расстояние между  $\mu$ -м и  $v$ -м электронами, называют *кулоновским интегралом*; он представляет энергию кулоновского отталкивания между зарядами двух электронов с плотностными распределениями  $\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle$  и  $\langle \Phi_j | \Phi_j \rangle$ . При усреднении спиновые компоненты волновой функции дают единицу. Величину

$$\mathcal{K}_{ii} = \left\langle \Phi_i(\mu) \Phi_i(v) \left| \frac{1}{r_{\mu v}} \right| \Phi_i(\mu) \Phi_i(v) \right\rangle \quad (4.42)$$

называют *обменным интегралом*. Этот член не имеет классического аналога и появляется из-за требования антисимметричности волновой функции (в силу действия принципа Паули). Как видно из уравнения (4.39), эффект этого взаимодействия противоположен эффекту электростатического отталкивания электронов — это своего рода притяжение, действующее между электронами, обусловлено спином электронов, равным  $1/2$ . С полуклассической точки зрения обменное взаимодействие возникает благодаря обмену  $v$ -м и  $\mu$ -м электронами между пространственными орбиталями  $\Phi_i$  и  $\Phi_j$ .

Соотношение (4.39) для среднего значения оператора Гамильтона было получено без использования каких-либо предположений о виде пространственных волновых функций. Это соотношение довольно общее и имеет место даже для электронов в молекулах. В то же время кулоновский и обменный интегралы могут быть вычислены лишь при условии, что известны точные волновые функции. Как будет показано в гл. 6, очень полезную информацию об электронной структуре молекул можно получить просто при использовании полуэмпирических значений этих интегралов.

### Приближение самосогласованного поля Хартри — Фока (метод ССП Хартри — Фока)

Это приближение, основанное на вариационном принципе, впервые было предложено Хартри [9] для волновых функций без

Квантовое число  $J$  называют квантовым числом полного момента импульса,  $M_J$  — соответствующее магнитное квантовое число.

Обычно рассматривают два предельных случая.

1. ■ полном гамильтониане член, описывающий спин-орбитальное взаимодействие, намного меньше члена, представляющего межэлектронное отталкивание:

$$\hat{H}_{\text{so}} \ll \hat{H}_{\text{er}},$$

Это приближение является хорошим для легких атомов, где спин-орбитальное взаимодействие сравнительно слабое. В этом случае говорят о связи Рассела — Саундерса, или  $\mathbf{LS}$ -связи. Тогда член  $\hat{H}_{\text{so}}$  можно рассматривать как возмущение ■ квантовые числа моментов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  приближенно являются постоянными движения. Квантовое число полного момента импульса атома принимает значения

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \dots, \quad L - S, \quad (4.70)$$

■ полный момент импульса равен

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (4.71)$$

2. В полном гамильтониане член, описывающий спин-орбитальное взаимодействие, намного больше члена, соответствующего межэлектронному отталкиванию:

$$\hat{H}_{\text{so}} \gg \hat{H}_{\text{er}}.$$

В этом случае  $\hat{H}_{\text{er}}$  можно рассматривать как возмущение; квантовое число полного момента импульса  $\mu$ -го электрона равно

$$l_\mu = l_\mu + s_\mu, \quad l_\mu + s_\mu - 1, \dots, \quad l_\mu - s_\mu. \quad (4.72)$$

Момент импульса  $N$ -электронного атома в целом записывается в виде векторной суммы электронных  $\mathbf{J}$ -моментов:

$$\mathbf{J} = \sum_{\mu=1}^N \mathbf{J}_\mu. \quad (4.73)$$

При этом говорят о  $jj$ -связи, которая приближенно реализуется для тяжелых атомов; в этом случае моменты  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  не определены.

Очень удобно проиллюстрировать связь электронных моментов при помощи полуклассической векторной модели, как показано на рис. 4.6. Векторы моментов  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  прецессируют вокруг направления  $\mathbf{J}$ . Для двухэлектронной системы в случае слабого спин-орбитального взаимодействия (связь Рассела — Саундерса)

отдельные электронные моменты  $\mathbf{l}_1$ ,  $\mathbf{l}_2$ ,  $\mathbf{s}_1$ ,  $\mathbf{s}_2$  складываются в моменты атома  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  соответственно, которые в свою очередь дают полный момент импульса  $\mathbf{J}$ . В случае сильного спин-орбитального взаимодействия моменты отдельных электронов при сложении дают векторы полных моментов электронов  $\mathbf{j}_1$  и  $\mathbf{j}_2$ , и полный момент  $\mathbf{J}$  равен их векторной сумме (рис. 4.7).

Схемы  $\mathbf{LS}$ - и  $\mathbf{jj}$ -связи — предельные приближения. В общем случае такие векторные модели нельзя применять. Тем не менее векторная интерпретация очень помогает при рассмотрении

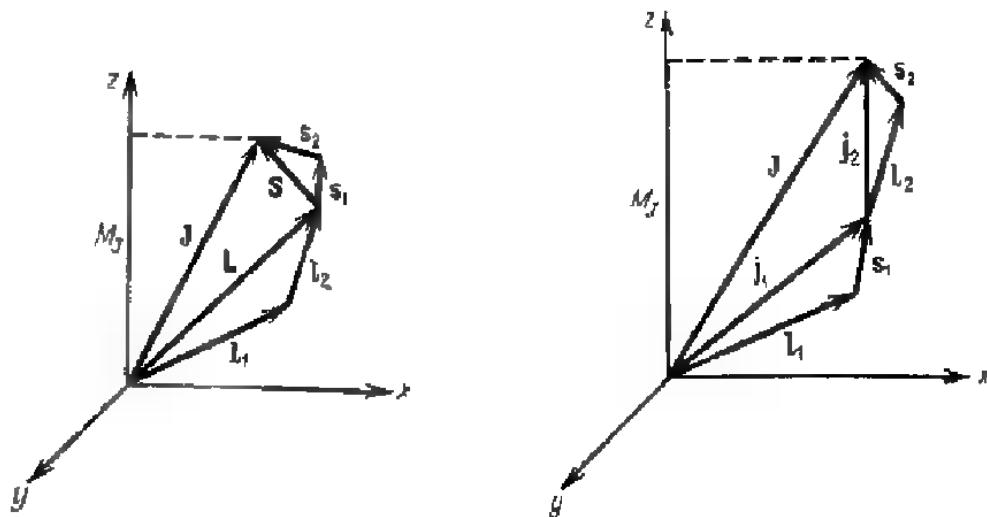


Рис. 4.6. Векторная модель  $\mathbf{LS}$ -связи  
электронных моментов.

Рис. 4.7. Векторная модель  $\mathbf{jj}$ -связи  
электронных моментов.

мультиплетных структур атомных спектров и эффектов наложения внешних магнитных полей (эффект Зеемана, эффект Пашена — Бека).

При помощи векторной модели легко интерпретировать полуклассически различные взаимодействия электронов в атоме. В отсутствие межэлектронных взаимодействий орбитальные моменты отдельных электронов квантовались бы по отдельности, т. е. они были бы постоянными движениями: соответствующий оператор  $\hat{\mathbf{L}}_i$  коммутировал бы с полным гамильтонианом системы. Наличие силы межэлектронного отталкивания приводит к тому, что векторы индивидуальных орбитальных моментов  $\mathbf{L}_\mu$  прецессируют вокруг вектора полного момента, и модуль вектора врачающего момента этой прецессии равен энергии кулоновского отталкивания. Тогда индивидуальные орбитальные моменты  $\mathbf{L}_\mu$  уже не являются постоянными движениями и соответствующие операторы  $\hat{\mathbf{L}}^2_\mu$  не коммутируют с полным гамильтонианом.

Аналогичные представления можно использовать при рассмотрении эффектов спин-орбитального взаимодействия. Как показано на рис. 4.6, в случае  $\mathbf{LS}$ -связи моменты  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  прецессируют

находятся на последовательно расположенных оболочках, отделенных друг от друга, является очень упрощенным.

Электронную конфигурацию атомов обычно описывают при помощи водородоподобных орбиталей с учетом принципа запрета Паули. Например, конфигурация атома углерода записывается как  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Это означает, что шесть электронов расположены на двух  $s$ -орбиталях и одной  $p$ -орбитали.  $s$ -Орбитали являются закрытыми, а  $p$ -орбиталь — открытая, так как для нее  $l = 1$  и максимально возможное число находящихся на ней электронов равно  $2(2l + 1) = 6$ . Некоторые типичные электронные конфигурации даны в табл. 4.1.

Таблица 4.1

## Электронные конфигурации атомов некоторых элементов

$^1\text{H}$	$1s$
$^2\text{He}$	$(1s)^2$
$^6\text{C}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
$^7\text{N}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$
$^8\text{O}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$
$^9\text{F}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
$^{14}\text{Si}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$
$^{16}\text{S}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^4$
$^{17}\text{Cl}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$
$^{35}\text{Br}$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^1(4s)^2(4p)^5$

## 4.3. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Наиболее сильным взаимодействием, которое следует принимать во внимание при рассмотрении полного гамильтонiana атома, является взаимодействие орбитального и спинового моментов электронов. Это — магнитное взаимодействие. Если считать электрон покоящимся, то относительное движение ядерного заряда вокруг него создает магнитное поле

$$\mathcal{H} = \frac{1}{mc} (\mathcal{E} \times \mathbf{p}), \quad (4.61)$$

где  $m$  — масса электрона,  $c$  — скорость света,  $\mathcal{E}$  — электрическое поле, действующее на электрон,  $\mathbf{p}$  — импульс электрона. В случае центрально-симметричного потенциала

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{r}, \quad (4.62)$$

где  $V$  — потенциал,  $r$  — расстояние до центра. Магнитное поле соответственно равно

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{mc} \frac{dV}{dr} \mathbf{L}, \quad (4.63)$$

где  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  — вектор момента импульса. Энергия взаимодействия между этим полем и внутренним магнитным моментом электрона [ $\mu_0 = (e/2mc) \mathbf{S}$ ] равна

$$E = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \frac{1}{2m^2c^2} \mathbf{LS}. \quad (4.64)$$

Следовательно, оператор спин орбитального взаимодействия имеет вид

$$\hat{H}_{so} = \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}, \quad (4.65)$$

где

$$\xi(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \frac{1}{2m^2c^2}.$$

Здесь  $\hat{\mathbf{L}}$  — оператор орбитального момента импульса,  $\hat{\mathbf{S}}$  — оператор спина электронов.

Для многоэлектронного атома полный гамильтониан, включающий спин орбитальное взаимодействие, равен

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{er} + \hat{H}_{so}, \quad (4.66)$$

где

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 + V(r_{\mu}) \right]$$

есть гамильтониан невзаимодействующих частиц;

$\hat{H}_{er} = \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}$  — оператор межэлектронного отталкивания;  $\hat{H}_{so}$  — оператор спин-орбитального взаимодействия (4.65).

Легко показать, что операторы моментов  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и  $\hat{\mathbf{S}}^2$  не коммутируют с полным гамильтонианом, поэтому они не являются постоянными движения. Следовательно, квантовые числа  $L$  и  $S$  атома в целом, строго говоря, не определены. Введем оператор полного момента импульса с компонентами

$$\begin{aligned} \hat{J}_z &= \hat{L}_z + \hat{S}_z, \\ \hat{J}_x &= \hat{L}_x + \hat{S}_x, \\ \hat{J}_y &= \hat{L}_y + \hat{S}_y. \end{aligned} \quad (4.67)$$

Оператор  $\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$  коммутирует с полным гамильтонианом. Уравнения на собственные значения для этих операторов имеют вид

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \Phi = J(J+1) \Phi, \quad (4.68)$$

$$\hat{J}_z \Phi = M_J \Phi \quad (-J \leq M_J \leq J). \quad (4.69)$$

Для синглетных ( $S = 0$ ) состояний  $g = 1$  и значения  $M_J$  целые. Это случай «нормального» зеемановского расщепления. (Такое название сохранилось с тех пор, когда не было известно о существовании спина электрона.) Для других состояний  $g \geq 2$  и различно для разных мультиплетных уровней. Расщепление собственных значений энергии и соответственное расщепление линий спектра в этом случае называют «аномальным» эффектом Зеемана.

Проведенное рассмотрение верно лишь для LS-связи и относительно слабых внешних магнитных полей. Если внешнее

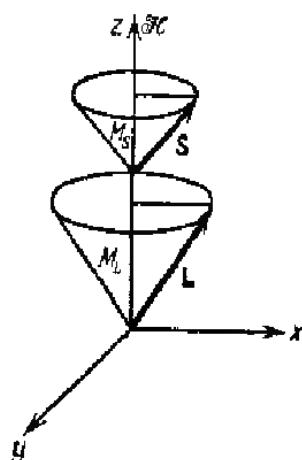


Рис. 4.12. Векторная модель, представляющая эффект Пашена — Бека.

поле сильное, то приближение LS-связи не верно, и орбитальные и спиновые магнитные моменты будут квантоваться независимо по внешнему полю. Данное явление, называемое эффектом Пашена — Бека, проиллюстрировано на рис. 4.12 при помощи векторной модели. В случае эффекта Пашена — Бека (сильное магнитное поле) квантовое число  $J$  теряет смысл и расщепление уровней определяется значениями  $M_L$  и  $M_S$ .

### Сверхтонкое взаимодействие

Ядра с большими массовыми числами обладают магнитными моментами, на три порядка величины меньшими электронных магнитных моментов. Однако для полного описания магнитных свойств атомов ядерные магнитные моменты также следует принимать во внимание.

Вследствие существования спина ядра полный момент электрона  $\mathbf{J}$  строго не является постоянной движения и соответствующий оператор не коммутирует с полным гамильтонианом системы, включающим спин ядра. Векторная модель для этого случая приведена на рис. 4.13. Полный момент электрона не

квантуется независимо; новое квантовое число  $F$  определяется как векторная сумма электронного и ядерного моментов  $\mathbf{F} = -\mathbf{J} + \mathbf{I}$ . Соответствующее магнитное квантовое число обозначается  $M_F$ .

Энергия взаимодействия спинов электронов и ядер обычно мала. Ядерные квантовые числа  $I$  и  $m_I$  можно определить, так как операторы  $\hat{I}^2$  и  $\hat{I}_z$  приближенно можно считать постоянными

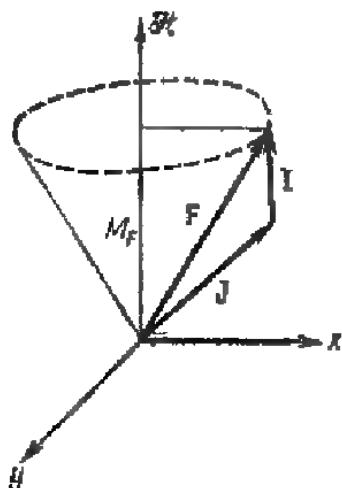


Рис. 4.13. Векторная модель, представляющая эффект Зесмана с учетом спина ядра.

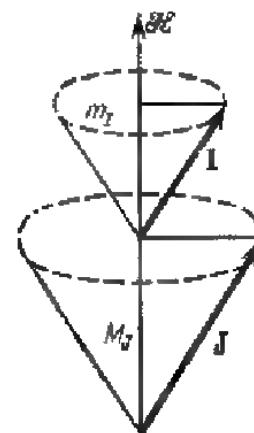


Рис. 4.14. Векторная модель, представляющая эффект Бека — Гаудсмита.

движения. Этот случай представлен при помощи векторной модели на рис. 4.14. Здесь электронный и ядерный моменты квантуются в направлении внешнего магнитного поля по отдельности, если поле достаточно сильное. Это так называемый эффект Бека — Гаудсмита.

Если рассматривать взаимодействие между электронным и ядерным моментами как возмущение, собственные значения энергии можно представить в следующем виде:

$$E = g_J \mu_0 \mathcal{H}_0 M_J + a M_S m_I, \quad (4.86)$$

где  $a$  — постоянная сверхтонкого расщепления.

Сверхтонкое взаимодействие электронных моментов с ядерными обсуждается более подробно в гл. 7 при интерпретации спектров ЭСР свободных радикалов. Это взаимодействие наблюдается в оптической области спектра, но более эффективно оно может быть изучено в микроволновом диапазоне при помощи метода ЭСР, в котором достигается достаточно высокое разрешение.

### Мультиплетная структура в случае jj-связи

Проведенное рассмотрение основывалось на рассел-саундерсовской схеме LS-связи, которая является хорошим приближением лишь для легких атомов. В случае LS-связи энергия спин-орбитального взаимодействия меньше энергии межэлектронного взаимодействия. Как показано на рис. 4.9, первоначальное расщепление энергетических уровней обусловлено межэлектрон-

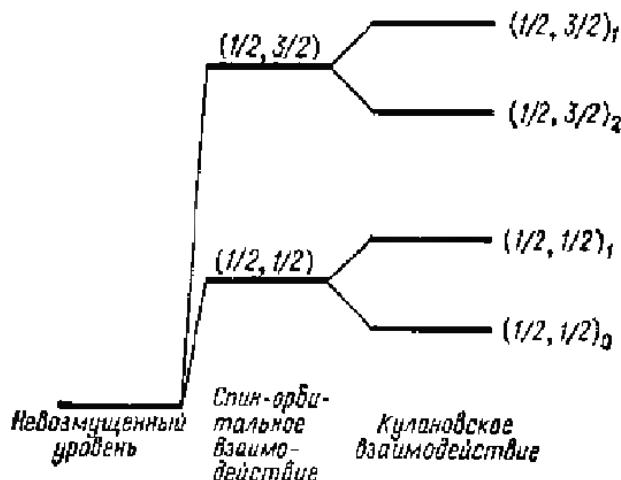


Рис. 4.15. Спин-орбитальное взаимодействие ■ случае jj-связи.

ным взаимодействием; спин-орбитальное взаимодействие рассматривается как возмущение, приводящее к дальнейшему расщеплению уровней.

В случае jj-связи энергия спин-орбитального взаимодействия больше энергии межэлектронного отталкивания. Поэтому основное расщепление обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. При этом соответствующие уровни расщепляются далее в результате межэлектронного отталкивания. На рис. 4.15 показано расщепление уровней атома свинца, для которого конфигурация открытой оболочки такова:  $6p^7s$ . Индивидуальные квантовые числа двух электронов ( $s$  и  $p$ ) равны

$$l_1 = \frac{1}{2}, \quad l_2 = \frac{1}{2}, \quad \frac{3}{2}.$$

В результате взаимодействия возникают два терма, обозначаемые  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  и  $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ . Полные моменты электронов  $J_1$  и  $J_2$  складываются в полный момент  $\mathbf{J}$  с квантовыми числами

$$J = 0, 1 \quad \text{для терма } (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}),$$

$$J = 1, 2 \quad \text{для терма } (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}).$$

#### 4.4. ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ

Как было показано в гл. 1, излучение, испускаемое или поглощаемое атомом, описывается коэффициентами Эйнштейна  $A_{ik}$ ,  $B_{ki}$  и  $B_{ik}$  для вероятностей переходов соответственно при спонтанном излучении, индуцированном излучении и поглощении. Показано, что при тепловом равновесии вероятность индуцированного излучения равна вероятности поглощения  $B_{ki} = -B_{ik}$ . В достаточно общем случае этот коэффициент можно определить, рассматривая взаимодействие электромагнитной волны с атомом. Если известны волновые функции состояний  $i$  и  $k$ , то коэффициент Эйнштейна для индуцированного поглощения (или излучения) выражается следующим образом:

$$B_{ik} = \frac{2\pi e^2}{3\hbar^2} |\langle \Psi_k | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_i \rangle|^2 + \frac{\pi e^2}{3\hbar^2 m^2 c^2} |\langle \Psi_k | \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} | \Psi_i \rangle|^2 + \frac{32e^2 \pi^3 v_{ik}^2 m^2}{3\hbar^4} |\langle \Psi_k | \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{Q} | \Psi_i \rangle|^2, \quad (4.87)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\hat{\mathbf{r}}$  — оператор координаты электронов,  $m$  — масса электрона,  $\hat{\mathbf{p}}$  — оператор импульса электронов,  $\mathbf{Q}$  — тензор квадрупольного момента,  $v_{ik}$  — частота перехода между состояниями  $i$  и  $k$ :

$$v_{ik} = \frac{E_k - E_i}{\hbar},$$

здесь  $E_i$  и  $E_k$  — энергии состояний  $i$  и  $k$  соответственно.

Основной вклад в величину  $B_{ik}$  дает первый член в правой части формулы (4.87). Этот член описывает взаимодействие поля излучения с электрическим дипольным моментом атома. Как было отмечено в гл. 1, он пропорционален квадрату электрического дипольного момента перехода  $\mu_{ik} = e\langle \Psi_k | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_i \rangle$ . Второй член в (4.87) соответствует взаимодействию электромагнитного поля с орбитальным магнитным моментом атома. Его величина приблизительно на пять порядков меньше дипольного. Третий член в (4.87) представляет взаимодействие с электрическим квадрупольным моментом атома и по величине приблизительно на семь порядков меньше дипольного. Имеются еще члены более высокого порядка, но их величины еще меньше и практически не имеют значения.

Магнитное дипольное и электрическое квадрупольное излучения можно наблюдать лишь тогда, когда дипольный момент перехода равен нулю, т. е. соответствующий электрический дипольный переход запрещен. При помощи обычных спектроскопических методов наблюдают, как правило, электрические дипольные переходы.

### Дисперсия при прохождении света через решетку

Во многих выпускаемых промышленностью спектрометрах в качестве диспергирующего элемента вместо призмы используют дифракционную решетку. Оптически прозрачная дифракционная решетка представляет пластинку с большим числом равноудаленных друг от друга параллельных щелей. Для приготовления прозрачной дифракционной решетки на прозрачную пластинку наносят параллельные линии (штрихи) при помощи алмазного резца. Можно также изготовить отражательную решетку, проведя параллельные линии на поверхности зеркала.

Дисперсионная формула для решетки имеет вид

$$\bar{n}\lambda = \frac{A}{N} (\sin \alpha + \sin \beta), \quad (4.100)$$

где  $\lambda$  — длина волны,  $\bar{n}$  — целое число,  $\bar{n} = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  — порядок дифракции,  $A$  — линейная апертура решетки,  $\alpha$  — угол падения света,  $\beta$  — угол выхода света.

Как видно из уравнения (4.100), для данной решетки при фиксированных  $\alpha$  и  $\beta$  получаем  $\bar{n}\lambda = \text{const}$ . Поэтому данному значению  $\beta$  будет отвечать не одна длина волны, а целая серия вида  $1\lambda, 2\frac{\lambda}{2}, 3\frac{\lambda}{3}, \dots, n\frac{\lambda}{\bar{n}}$ . Подобные перекрывающиеся спектры можно разделить при помощи фильтров или использовать комбинацию призмы и решетки.

Угловая дисперсия решетки равна

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{\bar{n}N}{A \cos \beta}, \quad (4.101)$$

где  $N$  — число штрихов решетки,  $A$  — ее апертура,  $\beta$  — угол выхода света,  $n$  — порядок дифракции.

Если спектр наблюдается в направлении, перпендикулярном плоскости решетки, то  $\beta = 0$  и

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \text{const}. \quad (4.102)$$

Соответственно ширина спектра пропорциональна разности длин волн и разрешающая сила не зависит от длины волны. Типичное значение обратной линейной дисперсии решетки составляет 5 А/мм для первого порядка ( $\bar{n} = 1$ ).

Разрешающая сила решетки равна

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \bar{n}N, \quad (4.103)$$

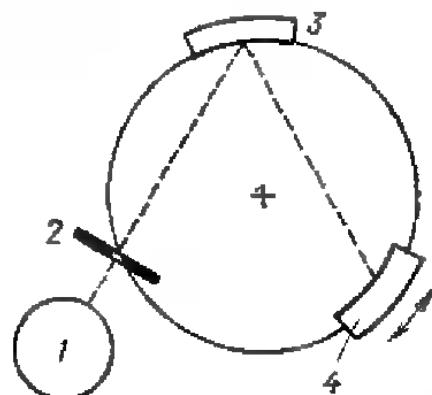
где  $N$  — число штрихов,  $\bar{n}$  — порядок дифракции ( $\bar{n} = \pm 1, \pm 2, \dots$ ). Существуют решетки, имеющие до 60 000 штрихов. Это значит, что может быть достигнута разрешающая способность порядка 60 000 для  $\bar{n} = 1$  и 120 000 для  $\bar{n} = 2$ . Из формул (4.100) и

(4.103) ясно, что одна решетка может использоваться в разных областях спектра, соответствующих различному порядку дифракции. Обычно работают в областях с  $\bar{n} = 1 \div 5$ .

Решетки имеют ряд преимуществ по сравнению с призмами. Прежде всего отражательные решетки можно использовать в таких областях спектра, для которых нельзя подобрать подходящие прозрачные материалы. Но даже в инфракрасной области, где возможно применение оптики из кристаллов бромидов натрия, решетки оказываются гораздо удобнее. Вогнутая отражательная решетка исключает применение дополнительных фокусирующих линз, что в целом упрощает установку. В качестве примера на рис. 4.20 приведена установка Пашена — Рунге.

Рис. 4.20. Установка Пашена — Рунге с отражательной решеткой.

1 — источник; 2 — щель; 3 — вогнутая отражательная решетка; 4 — детектор.



Роулэнд показал, что дисперсионная формула (4.101) справедлива для вогнутой отражательной решетки, если щель, решетка и детектор лежат на одной окружности с радиусом, равным радиусу кривизны решетки; эта окружность называется окружностью Роулэнда.

Преимущество решетки по сравнению с призмой заключается также в высокой степени дисперсии, высоком разрешении и линейности спектра. Недостатком является большая потеря интенсивности падающего света, так как полная интенсивность распределяется по различным порядкам. Определенные трудности возникают и в связи с выделением нежелательных полос высших порядков. Разработка очень чувствительных детекторов способствует тому, что дифракционные спектрометры становятся все более и более распространеными. Другой недостаток состоит в том, что в результате неровностей штрихов решетки в спектре появляются ложные дополнительные линии (так называемые «духи» решетки).

### Спектрометры для измерения поглощения

В органической химии почти исключительно применяются спектрометры для измерения поглощения. Упрощенная схема такого спектрометра дана на рис. 4.21. Здесь диспергирующий

где  $n_0$ ,  $c$ ,  $\lambda_0$  — постоянные величины в пределах определенной спектральной области.

Дисперсия призмы определяется как изменение угла отклонения  $\Theta$  при изменении соответствующей длины волны  $\lambda$ .

Используя формулу Гартмана, для угловой дисперсии призмы получаем

$$\frac{d\Theta}{d\lambda} = \frac{-2c \sin(\alpha/2)}{(\lambda - \lambda_0)^2 [1 - n^2 \sin^2(\alpha/2)]^{1/2}}, \quad (4.96)$$

где  $\alpha$  — угол призмы,  $n$  — показатель преломления,  $\lambda$  — длина волны,  $c$  —  $\lambda_0$  — постоянные спектральной области

На практике вместо угловой дисперсии обычно используют так называемую линейную дисперсию (в  $\text{мм}/\text{\AA}$ ) или обратную

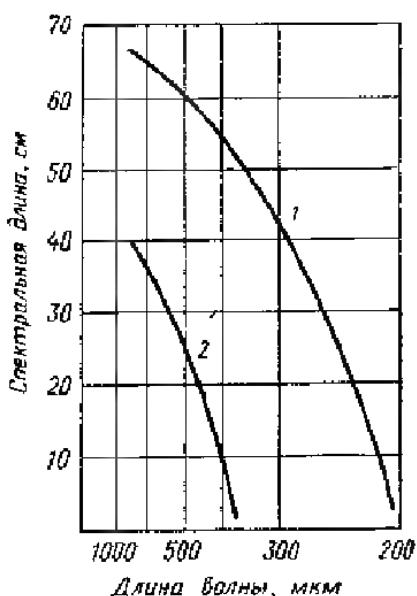


Рис. 4.18. Диаграмма спектральной длины для кварцевой (1) и стеклянной (2) линз.

линейную дисперсию (в  $\text{\AA}/\text{мм}$ ). Эти величины, как правило, представляют графически как функции длины волн. Типичное значение обратной дисперсии в видимой ( $5000 \text{ \AA}$ ) области —  $20 \text{ \AA}/\text{мм}$ . Полезно также получить соотношение между спектральной длиной и соответствующей разностью длин волн. Подобная диаграмма показана на рис. 4.18 для кварцевой и стеклянной призм. Из диаграммы также видно, что дисперсия призмы не является линейной функцией длины волны.

Разрешающая сила спектрометра определяется отношением

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (4.97)$$

где  $\Delta\lambda$  — минимальное разрешенное значение разности длин волн.

Разрешающая сила в основном зависит от эффективной апертуры диспергирующего элемента и оптики (линзы, зеркала и т. д.). Причина этого состоит в том, что разрешение в первую очередь определяется шириной дифракционной картины, которая тем меньше, чем выше эффективная апертура. Разрешающая сила призмы с основанием  $b$  равна (если апертура остальной оптики больше)

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = b \frac{\Delta n}{\Delta \lambda}, \quad (4.98)$$

где  $n$  — показатель преломления материала призмы.

Очевидно, что для достижения высокого разрешения требуются призмы большого размера, а также большие линзы и

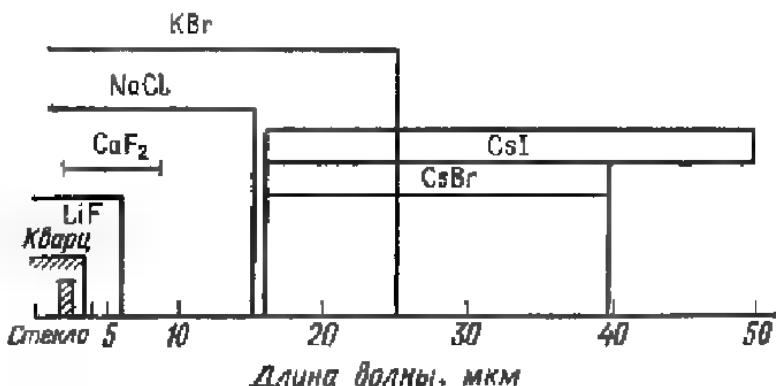


Рис. 4.19. Материалы призм для различных областей спектра.

зеркала. На практике разрешение зависит и от качества источника света, ширины щели и оптики.

Чем уже щель спектрографа, тем выше разрешающая сила. Оптимальная ширина щели определяется соотношением между требуемой интенсивностью света, достигающего детектор (чувствительностью детектора), и разрешающей способностью. Оптимальная ширина щели  $B$  приблизительно равна

$$B \approx \frac{\lambda f}{A}, \quad (4.99)$$

где  $\lambda$  — длина волны,  $f$  — фокусное расстояние коллиматора,  $A$  — его апертура. Если интенсивность спектра низкая, то для повышения чувствительности следует делать щель более широкой. Если же спектр интенсивен, то более высокое разрешение достигается при более узкой щели.

Призму нельзя использовать в широком интервале частот, так как материал призмы проэрчен только в ограниченной спектральной области. Типичные материалы призм для различных областей даны на рис. 4.19.

электронов в атоме. Эта огромная энергия связи должна быть следствием сильного притяжения, действующего между нуклонами: ядерные силы должны быть достаточно сильны, чтобы противостоять кулоновскому отталкиванию протонов.

Как показывает рис. 5.2, для массовых чисел, больших  $A = 20$ , энергия связи, приходящаяся на 1 нуклон, остается приблизительно постоянной. Это означает, что полная энергия связи ядра пропорциональна числу составляющих его нуклонов (протонов и нейтронов), т. е. пропорциональна массовому

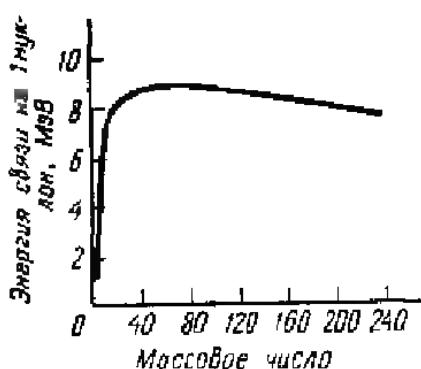


Рис. 5.2. Зависимость энергии связи, приходящейся на 1 нуклон, от массового числа.

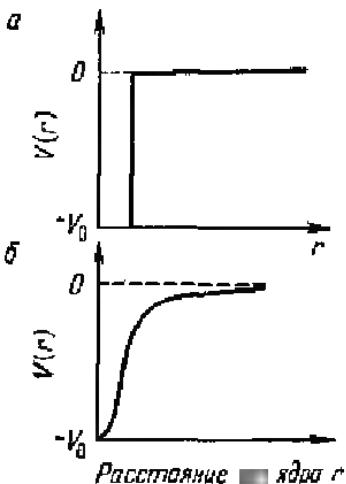


Рис. 5.3. Простые потенциалы ядерных сил: потенциальная прямоугольная яма (а) и потенциал Юкана (б).

числу  $A$ . Отсюда следует, что нуклон взаимодействует только с ограниченным числом соседей точно так же, как атомы или ионы — жидкости или твердом теле. Такое свойство ядерных сил называют насыщением. Другим следствием этого факта служит то, что ядерные силы должны иметь малый радиус действия.

Небольшое уменьшение энергии связи при высоких массовых числах (рис. 5.2) связано с влиянием кулоновского отталкивания протонов. При среднем расстоянии  $3 \cdot 10^{-15}$  см энергия кулоновского отталкивания между двумя протонами составляет  $\sim 0,5$  МэВ. Хотя по сравнению с энергией связи эта величина мала с увеличением массового числа она растет быстрее ( $\sim A^{\alpha}$ ), чем энергия связи ( $\sim A$ ).

Природа ядерных сил до сих пор неизвестна. При описании экспериментальных данных обычно считается, что силы зарядово-независимы, т. е. ядерные силы, действующие между протонами, такие же, как и силы, действующие между протоном и нейроном или между нейронами.

Общее квантовомеханическое описание нуклонов в ядрах ■ принципе аналогично описанию поведения электронов в атомах, хотя вид полного потенциала, действующего на нуклоны, неизвестен. В качестве первого приближения принимают, что

$$\begin{aligned} V(r) &= -V_0, & r < r_0, \\ V(r) &= 0, & r > r_0, \end{aligned} \quad (5.4)$$

т. е. предполагают, что нуклоны находятся в прямоугольной потенциальной яме. Как и в случае электронов, такое грубое приближение описывает лишь основные тенденции явления и не может дать точных результатов. Формальное квантовомеханическое описание в этом случае такое же, как ■ изложенное в гл. 1: необходимо составить и решить уравнение Шредингера для ядерных волновых функций и уровней энергии. Уравнение Шредингера для дейтерона  $D^2$  ( $Z = 1$ ,  $A = 2$ ), например, имеет вид

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0, \quad (5.5)$$

где

$$\tilde{m} = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p} \approx \frac{m_p}{2}$$

— приведенная масса,  $m_p$ ,  $m_n$  — масса покоя протона и нейтрона соответственно.

Для потенциала ядерных сил используют ■ другие приближения. Например, Юкава [3] ввел потенциал вида

$$V(r) = -V_0 \frac{\exp(-\mu r)}{\mu r}, \quad (5.6)$$

где  $\mu$  — постоянная.

На рис. 5.3 показаны потенциальная прямоугольная яма и потенциал Юкава.

Важным следствием проведенного рассмотрения является вывод о том, что, подобно электронам ■ атоме, нуклоны в ядре находятся в дискретных стационарных энергетических состояниях. Переходы между этими состояниями могут сопровождаться испусканием или поглощением гамма-излучения. Это было проверено экспериментально. Установлено также, что стабильность ядер изменяется периодически так, как будто они расположены в некоторой периодической системе.

Найдено, что ядра, имеющие 2, 8, 20, 50, 82 и 126 нейтронов, наиболее стабильны и число стабильных изотопов, соответствующих указанным числам нейтронов, также максимальны. Эти числа называют «магическими» числами [4]. Они соответствуют конфигурациям закрытой оболочки, подобно случаю инертных газов в атомной теории. Существование таких

конфигураций следует из теории, основанной на предположении, что нуклоны движутся независимо друг от друга в поле потенциала ядра (модель независимых частиц [5]). В этой модели потенциал  $V(r)$  представляет среднее взаимодействие, и предполагается, что он одинаков для любого нуклона. Возникающее вследствие наличия спинов и магнитных моментов нуклонов спин-орбитальное взаимодействие в ядре рассматривается так же, как и в атомной физике. Модель независимых частиц является грубым приближением, но тем не менее она оказывается полезной при качественном — полу количественном объяснении тех ядерных эффектов, которые особенно важны в химии.

### Ядерная изомерия

Ядра, находящиеся в возбужденных состояниях, переходят в основное состояние при испускании гамма-фотонов или внутренней конверсии, т. е. при передаче энергии возбуждения электрону, который затем эмиттируется. Время жизни возбужденного состояния

$$\tau = \frac{1}{\lambda_\gamma + \lambda_e},$$

где  $\lambda_\gamma$  — скорость гамма-эмиссии,  $\lambda_e$  — скорость внутренней конверсии. Величину, равную

$$a_i = \frac{\lambda_\gamma}{\lambda_e},$$

называют коэффициентом внутренней конверсии; этот коэффициент можно измерить экспериментально. Таким образом, скорость излучения гамма-фотонов (константа скорости перехода) дается выражением

$$\lambda_\gamma = \frac{1}{\tau(1+a_i)}.$$

Как и в случае электронов в атомах, скорость перехода зависит от соответствующего момента перехода. Задача вычисления моментов переходов для ядер гораздо сложнее, чем аналогичная задача для электронов в атомах, так как здесь необходимо рассмотрение мультипольного электрического и магнитного излучений. Вычисленные значения среднего времени жизни для различных типов гамма-переходов представлены в табл. 5.1. Видно, что высшие скорости переходов (наименьшие средние времена жизни) соответствуют электрическим — магнитным дипольным переходам, при которых спин ядра изменяется на единицу. Вероятность переходов более высокого порядка быстро снижается (среднее время возрастает).

В табл. 5.1 также даны выражения для константы скорости гамма-распада  $\lambda_y$  как функции энергии гамма-кванта  $E$  и массового числа  $A$ . Константа скорости гамма-распада  $\lambda_y$  растет с увеличением энергии перехода и быстро убывает с ростом порядка перехода. Детекторы ядерного излучения все же достаточно чувствительны для того, чтобы зарегистрировать излучение низкой интенсивности при переходах высокого порядка.

Таблица 5.1

**Среднее время жизни и константы скорости распада  
при мультипольных электрических и магнитных переходах**

Тип перехода	Символ	Камен- нейшие спина $\Delta I$	Среднее время жизни, с		Константа распада, $\text{см}^{-1}$	
			Энергия, кэВ			
			200	50		
Электрический дв- полольный	E1	1	$3 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{14} A^{1/3} E^1$	
Магнитный диполь- ный	M1	1	$3 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{18} E^3$	
Электрический квадрупольный	E2	2	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^8 A^{2/3} E^2$	
Магнитный квадру- польный	M2	2	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^8 A^{2/3} E^2$	
Электрический ок- тупольный	E3	3	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2 A^2 E^2$	
Магнитный окту- польный	M3	3	6	$9 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^3 A^{1/3} E^7$	
Электрический 16-польный	E4	4	$1 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{10}$	$6,0 \cdot 10^{-5} A^{2/3} E^9$	
Магнитный 16-поль- ный	M4	4	$1 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{-4} A^2 E^9$	

Данные табл. 5.1 также показывают, что возбужденные состояния, для которых переходы в основное состояние сопровождаются изменением спина на 2 или более, могут обладать достаточно продолжительным временем жизни. Отсюда следует, что атомы с одинаковыми зарядовым и массовым числами могут иметь различные радиоактивные свойства. Такие атомы называют изомерами, а соответствующие возбужденные состояния — изомерными состояниями. Изомерные (возбужденные) ядра обычно обозначают буквой  $t$  рядом с массовым числом.

разрешения следует использовать возможно более сильные поля. Промышленные высокоразрешающие ЯМР-спектрометры работают на частотах 60, 100 или 200 МГц, соответствующих магнитным полям 9, 23, 46 кГс (для протонов). Магнитное поле должно быть однородным и постоянным с точностью до  $10^{-8}$ . Чтобы скомпенсировать поперечную неоднородность магнитного

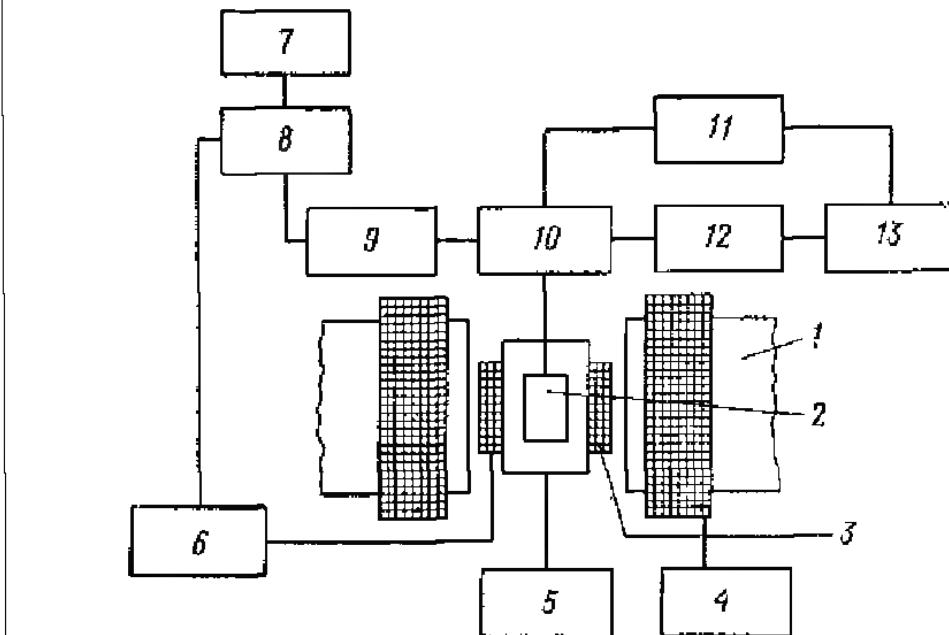


Рис. 5.8. Схема ЯМР-спектрометра широких линий.

1—магнит; 2—образец; 3—модуляционные катушки; 4—развертка поля, 5—устройство для контроля температуры; 6—модулятор; 7—гаммоизеев, 8—дискриминатор; 9—приемник; 10—мостовая схема; 11—система автоматической регулировки частоты, 12—переменный аттенюатор, 13—генератор колебаний

поля, обычно образец врачают со скоростью несколько оборотов в секунду. При помощи этого приема можно эффективно усреднить неоднородность в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Разрешение современных высокоразрешающих ЯМР-спектрометров имеет порядок  $10^{-9}$ . Некоторые детали измерения спектров ЯМР высокого разрешения обсуждаются в гл. 6, разд. 6.5.

В спектрах ЯМР твердых тел линии широкие, поскольку локальные поля, обусловленные спин-спиновыми взаимодействиями, не усредняются. В таких системах эффекты химического сдвига и спин-спинового расщепления в общем случае не наблюдаются. Ширина линии составляет 1—10 Гс. Экспериментальная техника регистрации широких линий спектра ЯМР аналогична технике получения спектров электронного спинового резонанса (ЭСР), обсуждавшейся в гл. 3. Используется мостовая схема, которая балансируется при помощи системы

автоматического контроля частоты. Магнитное поле модулируется на определенной частоте; для регистрации сигнала используются фазочувствительный детектор и записывающее устройство. Упрощенная схема ЯМР-спектрометра широких линий показана на рис. 5.8. Образец помещают в катушку, которая является частью радиочастотной мостовой схемы. Эта схема автоматически балансируется при подаче напряжения с частотой 1000 Гц на переменный конденсатор и фазо-чувствительную запирающую систему. Обычно температуру образца можно изменять в широких пределах ( $\sim 150 - 200^{\circ}\text{C}$ ) при помощи устройства автоматического контроля температуры. Радиочастотная мостовая схема питается от генератора, при этом напряженность р.ч.-поля может изменяться. Сигнал усиливается и детектируется. Поскольку применяется модуляция магнитного поля (на частоте 30 Гц), то на самом деле детектируется производная поглощенного сигнала, как и в случае ЭСР.

### Времена ядерной релаксации

Заселенность ядерных спиновых уровней энергией стремится к равновесному статистическому распределению Больцмана, для которого числа заполнения уровней с энергиями  $E_i$  и  $E_k$  равны

$$\frac{N_i}{N_k} = \exp\left(\frac{E_k - E_i}{kT}\right), \quad (5.23)$$

где  $T$  — температура. Это равновесное распределение может быть нарушено путем наложения р.ч.-поля или изменения постоянного магнитного поля. Кинетический процесс перехода системы в состояние равновесия называют релаксацией [10]. Одним из возможных механизмов релаксации является перенос избыточной энергии на окружающие молекулы (решетку) при безызлучательных переходах и преобразование ее в тепловую энергию. Данный механизм называют ядерной спин-решеточной релаксацией. В этом случае под решеткой понимают просто окружение, а не обязательно упорядоченную кристаллическую решетку.

Другой путь достижения равновесия возмущенной системой мог бы заключаться в потере избыточной энергии в форме радиочастотного излучения. Вероятность спонтанной эмиссии, однако, мала. Значительным является лишь индуцированное испускание.

Скорость изменения чисел заполнения  $\Delta n$  по механизму спин-решеточной релаксации равна

$$\frac{d\Delta n}{dt} = 2\rho_r (\Delta n - \Delta N), \quad (5.24)$$

где  $\Delta n$  — разность чисел заполнения для спиновых уровней возмущенной системы,  $\Delta N$  — то же для равновесной системы,  $p_r$  — вероятность безызлучательного перехода.

Соответствующее изменение полной продольной намагнченности образца определяется выражением

$$M_z(t) = M_0 [1 - \exp(-2p_r t)], \quad (5.25)$$

где  $M_0$  — равновесное значение намагнченности. Время спин-решеточной релаксации определяется как

$$T_1 = \frac{1}{2p_r}. \quad (5.26)$$

Ядерные моменты довольно сильно изолированы друг от друга, поэтому время спин-решеточной релаксации достаточно велико. Для растворов  $T_1$  имеет величину порядка нескольких миллисекунд (при комнатной температуре) или даже нескольких минут (при низких температурах).

Релаксация поперечных компонент намагнченности описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}. \quad (5.27)$$

Величину  $T_2$  в этих уравнениях называют временем спин-спиновой релаксации. Когда спиновая система возмущается в результате наложения циркулярно-поляризованного в плоскости  $xy$  радиочастотного поля, отдельные магнитные моменты начинают синхронно прецессировать. После снятия поля эта фазовая коherентность нарушается диполь-дипольными взаимодействиями, что приводит к уменьшению величины чисто поперечных компонент намагнченности  $M_x$  и  $M_y$ .

Спин-спиновый релаксационный процесс включает перераспределение энергии между отдельными спинами ядер, в то время как спин-решеточная релаксация ведет к переходу энергии от спиновой системы к окружению (решетке).

Времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  можно определить экспериментально. Очень наглядным методом является метод быстрого адабатического прохождения [10]. Когда магнитное поле очень быстро по отношению к временам релаксации проходит область резонанса, достигается неравновесное распределение. Степень поляризации такой спиновой системы равна

$$\mathcal{P} = \frac{\Delta n}{N_0}, \quad (5.28)$$

где  $\Delta n$  — разность чисел заполнения,  $N_0$  — полное число спинов. При бозе-Эйнштейновском равновесии

$$\mathcal{P}_0 = \frac{\Delta N}{N_0} = \frac{\gamma_0 h \mathcal{K}_0}{4\pi k T}, \quad (5.29)$$

где  $\mathcal{H}_0$  — поляризующее постоянное магнитное поле,  $\gamma_p$  — гиromагнитное отношение,  $T$  — температура.

После быстрого адиабатического прохождения разность чисел заполнения становится отрицательной, т. е.  $\Delta p < 0$ . Следовательно, и поляризация принимает отрицательное значение. В результате релаксации поляризация стремится к равновесию и ее величина в момент времени  $t$  определяется выражением

$$\mathcal{P}(t) = \mathcal{P}_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]. \quad (5.30)$$

Динамику процесса релаксации можно исследовать при постепенном сравнительно медленном прохождении области резонанса, регистрируя соответствующую линию магнитного резонанса. Так как вероятность перехода между уровнями энергии

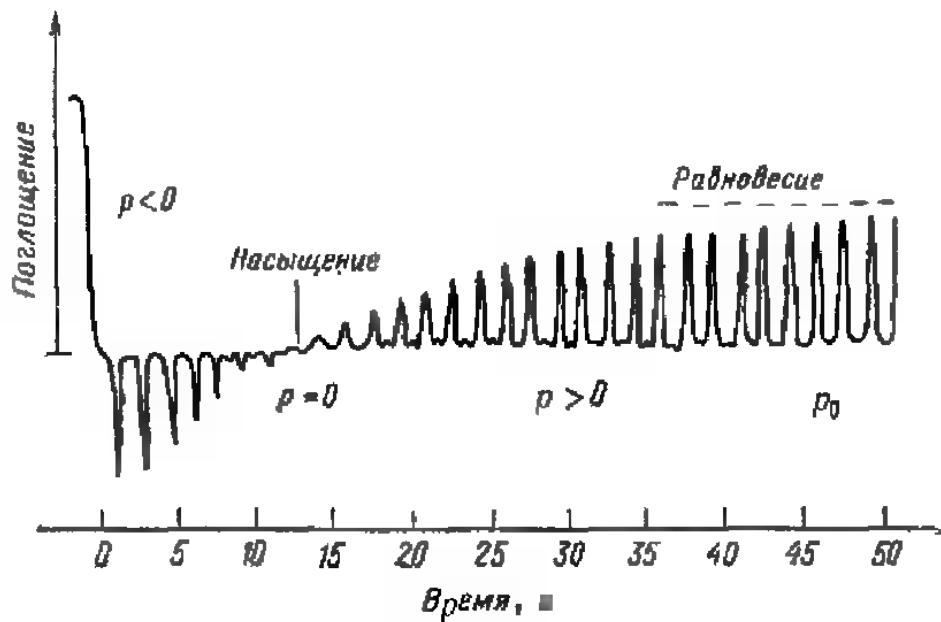


Рис. 5.9. Динамическая ядерная поляризация бензола после быстрого адиабатического прохождения области резонанса [11].

зависит от степени поляризации, интенсивность резонансных уровней будет изменяться во времени при изменении  $\mathcal{P}$ . Этот процесс проиллюстрирован на рис. 5.9 для протонов в бензоле [11]. После быстрого прохождения области резонанса поляризация отрицательна, т. е. система имеет больше спинов, направленных «вверх», чем направленных «вниз». Это значит, что скорость индуцированной эмиссии выше скорости поглощения — система генерирует радиочастотное поле. В данной области ядерная спиновая система действует как мазер (см. гл. 2).

Соответствующие линии магнитного резонанса являются обращенными, т. е. они отличаются по фазе приблизительно на

органических соединений, в которых есть ядра, обладающие магнитными моментами. Наиболее часто встречающиеся в органических системах ядра  $^{12}\text{C}$  не имеют магнитного момента и не дают сигнала ЯМР. Однако органические молекулы имеют множество атомов водорода, обладающих большими ядерными моментами. Действительно, подавляющее большинство исследований методом ЯМР было проведено по протонному резонансу. Ядро изотопа фтора  $^{19}\text{F}$  имеет магнитный момент, равный 2,6273 ядерного магнетона, поэтому частоты резонанса на ядрах фтора немного ниже резонансных частот протонов. Значительное число фторсодержащих молекул исследовано по резонансу на ядрах  $^{19}\text{F}$ . В тех случаях, когда в исследуемой функциональной группе нет атомов водорода или фтора, возможно измерение резонанса на ядрах изотопа  $^{13}\text{C}$ , естественное содержание которого составляет 0,2 %. Чувствительность современных спектрометров достаточно высока для детектирования таких слабых сигналов, особенно если применяется метод фурье-преобразования. Резонанс на ядрах атомов хлора измерить труднее из-за того, что ядра  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  имеют большие квадрупольные моменты и линии ЯМР уширяются в результате квадрупольного взаимодействия (см. следующий раздел).

Наиболее полную информацию о химической структуре можно получать при использовании метода ЯМР высокого разрешения; этого можно достичь только в случае растворов. Таким образом, методом ЯМР можно успешно исследовать молекулы тех веществ, которые растворяются в подходящих растворителях.

Из спектров ЯМР высокой степени разрешения определяют величины химического сдвига и спин-спинового расщепления. Использование принципов квантовой химии при интерпретации этих параметров позволяет точно устанавливать структуру сложных органических соединений. Исследуя резонанс на различных ядрах и применяя метод подавления спин-спинового взаимодействия, можно получить необходимые данные для определения структуры (примеры см. в гл. 6). Спектры ЯМР высокого разрешения можно успешно применять для повседневных анализов как в исследовательской работе, так и на производстве. Для целей такого анализа существуют относительно дешевые спектрометры простой конструкции.

Очень удобен метод ЯМР высокого разрешения для изучения проблем стереохимии. Применение ЯМР здесь основано на том, что локальные поля, действующие на ядра, зависят от анизотропии электронной плотности молекулы. Спин-спиновое взаимодействие также чувствительно к стереохимической конфигурации. Существующие данные, полученные методом ЯМР, по различным стереоизомерам сейчас достаточны для опреде-

ления практически любой стерической структуры. Некоторые примеры приведены в гл. 6.

Кроме информации о химическом сдвиге и спин-спиновом расщеплении метод ЯМР позволяет определять относительное содержание ядер в химических группах, что дает возможность проводить количественный анализ. Большинство промышленных ЯМР-спектрометров снабжается электронными интеграторами, при помощи которых наряду со спектром получают площадь под спектральной кривой. Поскольку число спинов, содержащихся в группе, прямо пропорционально этой площади, такие спектрометры очень удобны для проведения количественного химического анализа.

Полезную информацию можно получить также при измерении времен ядерной релаксации  $T_1$  и  $T_2$  непосредственно (методом спирального эха) или косвенно (по ширине спектральных линий). По этим данным можно изучать заторможенное вращение, химический обмен, адсорбцию, таутомерное равновесие и молекулярное движение в жидкостях и твердых телах. В подобных экспериментах изучают зависимость времени релаксации или ширины линий от температуры. Таким образом легко прослеживается исчезновение или замораживание вращения или обмена. Метод ЯМР, например, очень эффективен для изучения вращательной изомерии, таутомерии; причем здесь возможно также измерение энергии активации соответствующего движения.

Приложения ЯМР в органической химии подробно обсуждаются в гл. 6, разд. 6.5.

### 5.3. ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯКР)

Как отмечено в разд. 5.1, ядра содержат положительно заряженные частицы, которые, вообще говоря, не обладают сферически симметричным распределением заряда. Это означает, что в общем случае ядро не может рассматриваться как точечный заряд  $Ze$  и монополь — следует принимать во внимание отклонение от сферической симметрии.

Потенциал электрического поля, обусловленного произвольным распределением заряда, на расстоянии  $d$  имеет следующий общий вид [17]:

$$V = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{er^l}{d^{l+1}} P_l(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\mu_l}{d^{l+1}}, \quad (5.35)$$

где  $e$  — суммарный заряд системы,  $P_l(\cos \theta)$  — полином Лежандра,  $r$ ,  $\theta$  — сферические координаты,  $\mu_l$  — электрический момент,

$\mu_0$  — момент монополя, соответствующий приближению точечного заряда (сферическая симметрия),  $\mu_1$  — дипольный момент. В этом приближении система представляется в виде положительных и отрицательных зарядов, расположенных на расстоянии  $r$  друг от друга, так что  $\mu_1 = er$ ;  $\mu_2$  — квадрупольный момент, соответствующий двум противоположно направленным дипольным моментам.

Поскольку ядра содержат только положительные заряды,  $2l$ -моменты, соответствующие нечетному  $l$  (нечетные моменты),

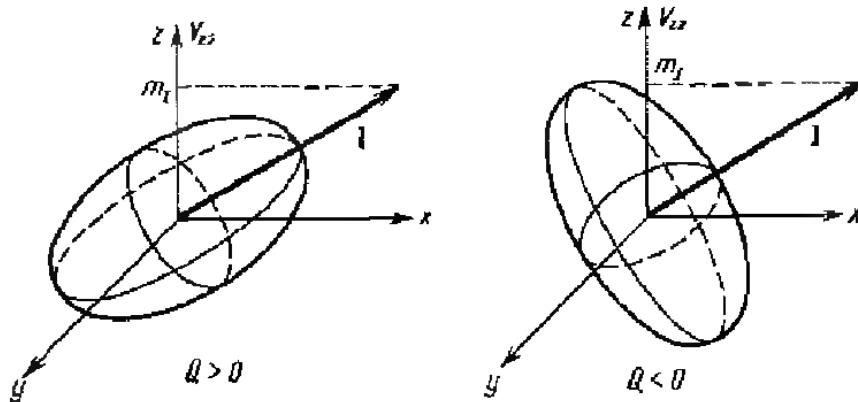


Рис. 5.14. Модель эллипсоидного распределения заряда ядер.

равны нулю. Так, кроме момента монополя плотность заряда ядра характеризуется тензором электрического квадрупольного момента.

Компоненты этого тензора выражаются через спин ядра  $I$  и так называемый скалярный квадрупольный момент

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho(\mathbf{r}) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\mathbf{r}. \quad (5.36)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $\rho(\mathbf{r})$  — плотность заряда в ядре в объеме  $d\mathbf{r}$ ,  $\theta$  — угол между спином ядра  $I$  и радиус-вектором  $r$ . Скалярный ядерный квадрупольный момент  $Q$  измеряется в барнах ( $1$  барн =  $10^{-24}$  см $^2$ ).

В частном случае, когда распределение заряда аксиально-симметрично и ось симметрии совпадает с направлением спина, квадрупольный момент является скаляром. Возможные ситуации наглядно представлены на рис. 5.14, причем считается, что положительный заряд ядра распределен по эллипсоиду вращения. Когда  $Q > 0$ , большая ось этого эллипса направлена вдоль спина ядра  $I$  и магнитного момента  $\mu$ . Когда  $Q < 0$ , эллипс «сплющен» в направлении спина. В общем случае главные оси эллипса вращения не совпадают с направлением момента импульса. Тогда распределение заряда описывается

тензором, который имеет следующие неприводимые компоненты [18]:

$$\begin{aligned} Q_2^0 &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2), \\ Q_2^{\pm 1} &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{2} [I_z(I_x \pm iI_y) + (I_x \pm iI_y)I_z], \\ Q_2^{\pm 2} &= \frac{\sqrt{6} eQ}{4I(2I-1)} (I_x \pm iI_y)^2, \end{aligned} \quad (5.37)$$

где  $I_x, I_y, I_z$  — компоненты спина ядра,  $\mathbf{I}$  — полный спин,  $Q$  — скалярный квадрупольный момент ядра.

Квадрупольный момент ядра взаимодействует с электрическим полем окружающих зарядов. Оператор этого взаимодействия записывается в виде

$$\hat{H}_Q = \mathbf{Q} \nabla \mathcal{E}, \quad (5.38)$$

где  $\nabla \mathcal{E}$  — тензор градиента электрического поля, компоненты которого в общем случае определяются выражениями

$$V_{ij} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (v_i v_j = x, y, z).$$

Если выполняется уравнение Лапласа  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ , то тензор градиента электрического поля в системе координат, соответствующей главным осям, имеет следующие неприводимые компоненты [18]:

$$\begin{aligned} (\nabla \mathcal{E})_0 &= \frac{1}{2} V_{zz}, \quad (\nabla \mathcal{E})_{\pm 1} = 0, \\ (\nabla \mathcal{E})_{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy}). \end{aligned}$$

Для упрощения записи вводится параметр асимметрии

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}},$$

а  $V_{zz}$  условно обозначают через  $eq$ . Если  $\eta = 0$ , то электрическое поле аксиально-симметрично; при этом

$$\eta = 0,$$

$$V_{xx} = V_{yy} = -\frac{1}{2} eq, \quad V_{zz} = eq.$$

Уравнение (5.38) показывает, что энергия квадрупольного взаимодействия отлична от нуля, если  $Q \neq 0$  и электрическое поле на ядре неоднородно, т. е. его градиент отличен от нуля. Энергия квадрупольного взаимодействия зависит от симметрии распределения заряда в ядре и симметрии напряженности поля

развертка частоты. При прохождении области резонанса после демодуляции полученный низкочастотный сигнал (30 Гц) пропускается через фазочувствительный детектор и затем записывается. Как и в случаях электронного спинового резонанса (ЭСР) (разд. 3.3) и ЯМР широких линий (разд. 5.2), здесь фактически определяется производная сигнала поглощения. В спектрометрах типа изображенного на рис. 5.17 применяют простые генераторы обратной связи (автодины). Потери, появляющиеся при наличии образца, влияют на выходной уровень генератора. Изменение выходного напряжения равно

$$\Delta V = \frac{dV_0}{dG} \Delta G, \quad (5.59)$$

где  $\Delta G$  — изменение проводимости  $LC$ -контура, вызванное влиянием образца,  $V_0$  — амплитуда р. ч. напряжения.

ЯКР-спектрометр, показанный на рис. 5.17, удобен для определения положения резонансных линий, но не приспособлен для точного измерения формы линии поглощения. Причина заключается в том, что переменный конденсатор кроме частотной модуляции вносит некоторую амплитудную модуляцию. В результате несколько нарушается форма регистрируемых линий поглощения. Еще одна трудность состоит в том, что обратная связь, а следовательно, и чувствительность генератора изменяются при медленной развертке частоты в области резонанса. Это также приводит к нарушению формы линии.

Для измерения эффекта Зеемана наводится слабое постоянное магнитное поле при помощи пары катушек индуктивности. Образец в этом случае крепится в поворотном держателе, связанным с гиениметром для установления точной относительной ориентации.

Кроме методики, включающей использование генератора обратной связи, спектры ЯКР успешно измеряют при помощи суперрегенеративного генератора. Принцип действия здесь следующий. Генератор работает в прерывистом режиме, колебания периодически гасятся отдельным контуром или самим генератором. Отдельные импульсы формируются гасящим контуром с частотой 20—30 Гц. Прерывистый сигнал затем детектируется, усиливается и интегрируется. Интегральный уровень зависит от поглощения и изменения длительности р. ч.-импульсов в результате когерентной ядерной прецессии (спин-спиновая релаксация). Суперрегенеративная система очень чувствительна и оказывается полезной для измерения одиночных широких линий ЯКР. Форма линий и в этом случае нарушена, а наложение затухающих колебаний приводит к появлению дополнительных сигналов, которые затрудняют наблюдение расщепления. Супер-

регистративный принцип можно использовать для определения резонанса в микроволновой области; при этом применяют коаксиальный резонатор.

### Метод квадрупольного спинового эха

Как и в случае ЯМР, возможно применение импульсного метода для измерения времен спин-спиновой ( $T_2$ ) и спин-решеточной ( $T_1$ ) релаксации для ядер, обладающих квадрупольным моментом [3]. Принцип измерения аналогичен случаю ЯМР. В качестве иллюстрации рассмотрим спины, равные  $\frac{1}{2}$  ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ), находящиеся в электрическом поле с аксиально-симметричным градиентом. Радиочастотное поле накладывается перпендикулярно оси симметрии, так что

$$\mathcal{H}_x = 2\mathcal{H}_1 \cos \omega_0 t, \quad \mathcal{H}_y = 0, \quad \mathcal{H}_z = 0.$$

Последовательность импульсов с продолжительностью  $\tau_0$  и временным между импульсами  $\tau$  взаимодействует с системой.

Намагниченность в  $x$ -направлении определяется выражением

$$M_x = A \sin \xi \exp\left(\frac{-\Gamma T^2}{2}\right) \sin \omega_0 t, \quad (5.60)$$

где

$$A = \frac{\sqrt{3} N \omega_0 \hbar^2 \gamma_n}{4 k T},$$

$N$  — полное число спинов,  $\omega_0$  — угловая частота радиочастотного поля, которая совпадает с частотой ЯКР,  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение,  $T$  — температура,  $\xi = \sqrt{3} \gamma_n \mathcal{H}_1 \tau_0$ ,  $\Gamma$  — полуширина резонансной линии.

Из (5.60) следует, что поперечная компонента намагниченности экспоненциально убывает со скоростью, определяемой параметром  $\Gamma$ , который в свою очередь зависит от времени спин-спиновой релаксации. Нашествие намагниченности  $M_x$  можно измерить как дополнительно индуцированный сигнал на той же катушке, поле которой индуцирует переходы. Система со скрещивающимися катушками не может быть применена при измерении ЯКР.

После двух последовательных импульсов одинаковой продолжительности появляется сигнал-эхо:

$$M_x(\text{эхо}) \sim \sin \xi \sin^2 \frac{\xi}{2} \cos \omega_0 (t - 2\tau) \exp\left[\frac{-\Gamma^2 (t - 2\tau)^2}{2}\right]. \quad (5.61)$$

Отсюда следует, что амплитуда сигнала-эха экспоненциально убывает со скоростью, определяемой  $\Gamma$ . Тогда при использовании парных импульсов с различным временем задержки получим последовательность импульсов-эхо с амплитудой, убывающей со

где  $v_0$  — гипотетическая частота в нулевом поле, которая в действительности не проявляется при эффекте Зеемана.

Видно, что зеемановское расщепление линий ЯКР в слабых магнитных полях сильно зависит от ориентации. Экспериментально это явление можно исследовать, если вращать кристалл в постоянном магнитном поле и регистрировать спектр при различных ориентациях. Из выражения (5.56) следует, что при

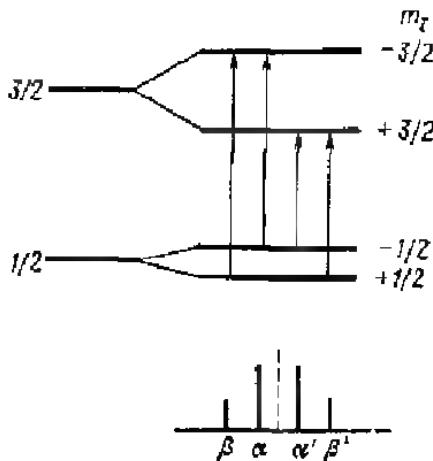


Рис. 5.16. Зеемановское расщепление ядерных квадрупольных уровней энергии

определенных положениях кристалла некоторые линии исчезают. Например, для  $\theta = \arctg [2\sqrt{2}(l + 1/2)]$

$$v_\alpha - v_{\alpha'} = 0, \quad v_\beta - v_{\beta'} = 6\gamma_n \mathcal{H}_0.$$

В общем случае аксиальной симметрии, когда  $\eta \neq 0$ , собственные значения энергии даются выражением

$$E_{\pm m_l} = E_{m_l}(0) \pm \frac{\hbar \gamma_n \mathcal{H}_0}{2} [a_m^2 \cos^2 \theta + (b_m^2 + c_m^2 + 2b_m c_m \cos \varphi) \sin^2 \theta], \quad (5.57)$$

где  $E_{m_l}(0)$  — энергия при нулевом поле,  $\mathcal{H}_0$  — постоянное магнитное поле,  $a_m$ ,  $b_m$ ,  $c_m$  — параметры, зависящие от спина ядра  $l$  и параметра асимметрии  $\eta$ , для  $l = 3/2$  они равны

$$\begin{aligned} a_{3/2} &= -1 - \frac{2}{(1 + \eta^2/3)^{1/2}}, \\ b_{3/2} &= 1 - \frac{1}{(1 + \eta^2/3)^{1/2}}, \\ c_{3/2} &= \frac{\eta}{(1 + \eta^2/3)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (5.58)$$

Аналогичные выражения при других значениях спинов приведены в работе [30].

Зная энергию, можно вычислить частоты переходов. Следовательно, измеряя зеемановское расщепление линий в спектре ЯКР монокристалла при различной ориентации, можно определить параметр асимметрии  $\eta$ .

Из проведенного рассмотрения очевидно, что зеемановское расщепление линий ЯКР можно измерять только в монокристаллах. В поликристаллах наложение внешнего магнитного поля  $\mathcal{H}_0$  приводит лишь к уширению или даже исчезновению линий. Напряженность внешнего поля, необходимая для наблюдения заметного расщепления, равна 1—100 Гс. В сильных полях ядра ориентируются под влиянием взаимодействия ядерных моментов с внешним полем, в квадрупольное взаимодействие выступает лишь в качестве возмущения. Это приводит к сверхтонкому квадрупольному расщеплению линий ЯМР, и в частных случаях также удается определить параметры  $\varphi_0$  и  $\eta$ .

### Экспериментальное измерение спектров ЯКР

Для наблюдения явления ядерного квадрупольного резонанса требуется радиочастотное магнитное поле с разверткой частоты в области резонанса. Методика несколько напоминает

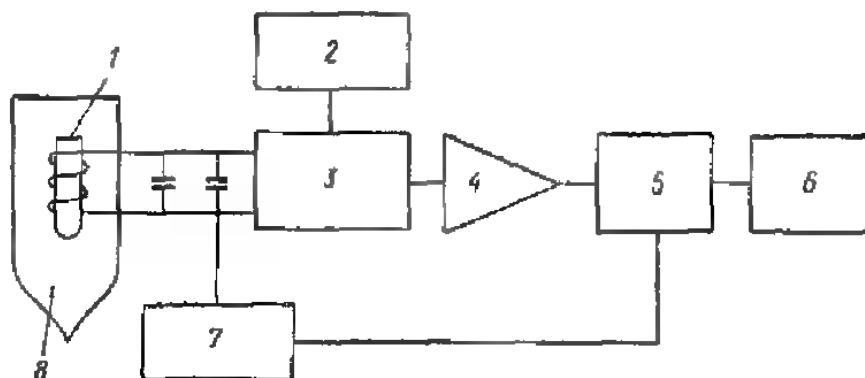


Рис. 5.17. Схема ЯКР-спектрометра.

1 — образец; 2 — развертка частоты; 3 — регенеративный генератор колебаний; 4 — усилитель; 5 — дискриминатор; 6 — счетчик; 7 — модуляция частотой 30 Гц; 8 — сосуд Дьюара.

методику ЯМР, но здесь не требуется наложения постоянного магнитного поля. Поскольку между электрическими квадрупольными уровнями индуцируются магнитные дипольные переходы, как и в ЯМР, образец помещают в катушку индуктивности. Схема ЯКР-спектрометра показана на рис. 5.17. Содержащий образец LC-контур питается от р. ч. генератора; развертка частоты поля производится переменным конденсатором Varicap. Здесь используется низкочастотная (например, 30 Гц) гетеродинная система модуляции поля в медленной линейной

где  $Ze$  — заряд ядра,  $R_e$  и  $R_g$  — радиусы ядер для возбужденного и основного состояний соответственно,  $|\psi(0)|^2$  — электронная плотность на ядре. Изомерный сдвиг поглотителя относительно источника выражается как

$$\delta_i = \frac{4\pi}{3} Ze^2 (R_e^3 - R_g^3) (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2), \quad (5.68)$$

где  $\delta_i$  — относительный изомерный сдвиг; его знак условно принимается положительным для случая, когда источник и поглотитель движутся навстречу друг другу. Величины  $|\psi_a(0)|^2$

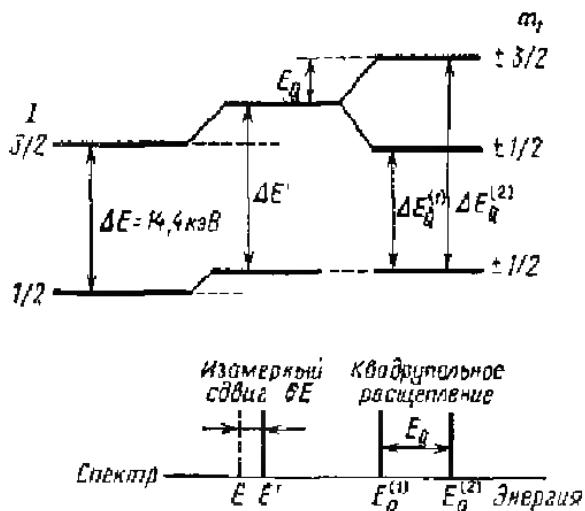


Рис. 5.22. Изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление для ядер  $^{57}\text{Fe}$ .

и  $|\psi_s(0)|^2$  — электронные плотности на ядрах поглотителя и источника соответственно.

В мессбауэровской спектроскопии изомерный сдвиг изменяется в единицах скорости (мм/с).

В качестве примера рассмотрим мессбауэровское ядро  $^{57m}\text{Fe}$ . Это изомерное ядро образуется при радиоактивном распаде изотопа  $^{57}\text{Co}$  в результате эмиссии электронов К-оболочки. Время жизни изотопа  $^{57}\text{Co}$  равно 270 дням; он выступает в роли предшественника изомера  $^{57m}\text{Fe}$ . Как показано на рис. 5.23, в результате распада изотопа  $^{57}\text{Co}$  сначала образуется высоко-возбужденное состояние  $^{57}\text{Fe}$  (энергия возбуждения 137 кэВ), которое переходит в более низкое состояние с энергией возбуждения 14,4 кэВ. Такое ядро используется в качестве мессбауэровского. Время жизни этого уровня  $1,0 \cdot 10^{-7}$  с, что соответствует достаточно малой естественной ширине линии. Изотоп  $^{57}\text{Co}$  обычно вводят в металлическую платину для того, чтобы увеличить фактор Дебая — Уоллера.

Поглотитель, содержащий ядра  $^{57}\text{Fe}$ , дает резонансный пик, энергетически сдвинутый на  $\delta$ , относительно источника, этот

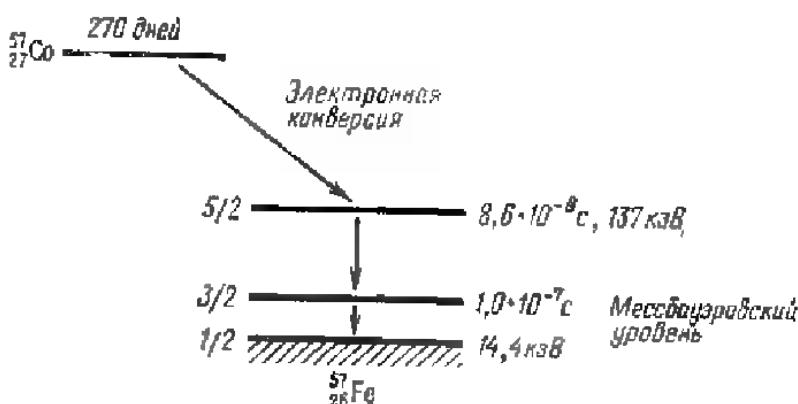


Рис. 5.23. Распад ядер  $^{57}\text{Co}$  с образованием изомера  $^{57}\text{Fe}$ .

сдвиг измеряется в единицах скорости (мм/с). Типичные значения изомерных сдвигов для различных химических структур, содержащих Fe, по отношению к источнику  $^{57}\text{Co} - \text{Pt}$  показаны

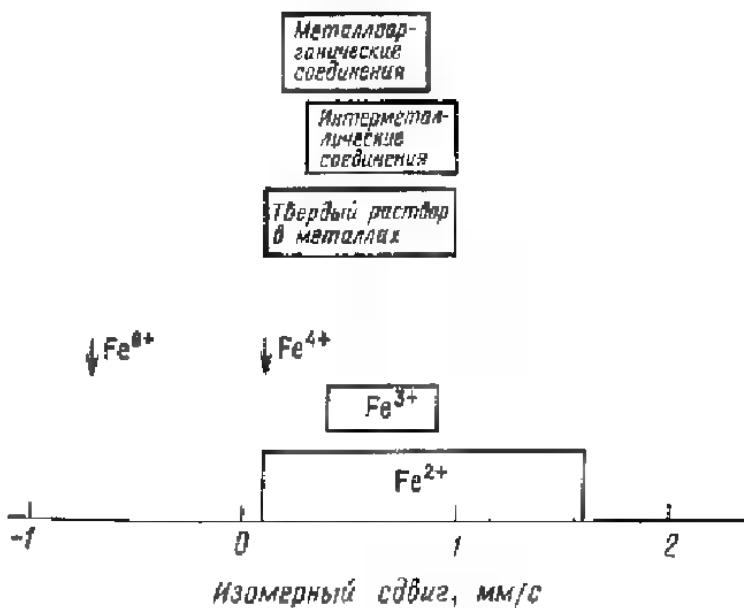


Рис. 5.24. Области значений изомерного сдвига для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в различных соединениях железа.

на рис. 5.24 Изомерные сдвиги здесь меньше 1 см/с, что соответствует сдвигу в энергетических единицах порядка  $\delta E/E = 10^{-10}$ . Ширина экспериментальных линий в мессбауэровской спектроскопии имеет порядок 0,1 чм/с, что соответствует разрешению  $10^{-12}$  — самому высокому разрешению, достигаемому в спектротических методах.

энергия уже достаточна для возбуждения колебаний решетки. В этих условиях ядра нельзя считать независимыми — они образуют единую квантовомеханическую систему с кристаллической решеткой. Соответственно вероятность ядерного перехода должна включать вероятность одновременного перехода между колебательными уровнями решетки. Ядерные силы — короткодействующие, поэтому ядерные и колебательные моменты переходов можно разделить и полный момент представить в виде

$$\langle \Psi_1 | \hat{H}_t | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_t | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{H}_n | \Psi_2 \rangle, \quad (5.64)$$

где  $\hat{H}_t$  — полный гамильтониан;  $\hat{H}_n$ ,  $\hat{H}_p$  — гамильтониан решетки и ядра соответственно;  $\Psi_i = \varphi_i \varphi_i$  ( $i = 1, 2$ );  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$  — соответствующие волновые функции состояний 1 и 2.

Доля гамма лучей, излученных без отдачи, составляет

$$f = \frac{|\langle \varphi_1 | \hat{H}_t | \varphi_1 \rangle|}{\sum |\langle \varphi_i | \hat{H}_t | \varphi_i \rangle|^2}, \quad (5.65)$$

где  $\langle \varphi_i | \hat{H}_t | \varphi_i \rangle$  — момент перехода без отдачи, т. е. такого перехода, при котором энергия не передается решетке. Суммирование в знаменателе должно проводиться по всем колебательным состояниям решетки.

Величину  $f$  называют фактором Дебая — Уоллера, его можно вычислить, если известна структура решетки. Подбирая соответствующую решетку и температуру, можно получить источники излучения с большими значениями фактора Дебая — Уоллера и очень узкими линиями, близкими к теоретически возможным. В мессбауэровской спектроскопииширина линий имеет порядок  $10^{-8}$  эВ, что соответствует разрешению  $10^{-12}$ .

Требование больших значений фактора Дебая — Уоллера, т. е. излучения без отдачи, определяет верхний предел энергии гамма излучения источника, который при измерении поглощения оказывается равным 0,15 МэВ. Ядерной гамма резонансной спектроскопии поглощения соответствует в основном область энергий порядка нескольких килоэлектроВольт. Ядра, имеющие необходимые изомерные уровни энергии, называют мессбауэровскими ядрами.

Когда мессбауэровское ядро внедряют в произвольную химическую структуру, энергии изомерных переходов несколько изменяются в результате взаимодействия этого ядра с молекулярными электронами (сверхтонкое взаимодействие). Это означает, что энергии переходов в источнике и поглотителе отличаются: резонансное поглощение не наблюдается. Чтобы изменять частоту источника в нужной области, Мессбауэр использовал эффект Доплера. При перемещении источника относи-

тельно поглощается со скоростью и частота изменяется как

$$v = v_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \theta\right), \quad (6.66)$$

где  $v_0$  — частота покоящегося источника,  $v$  — частота движущегося источника,  $c$  — скорость света,  $\theta$  — угол между направлением движения и направлением гамма-излучения. Относительное изменение энергии равно

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{v}{c} \cos \theta. \quad (6.67)$$

Общая схема измерения мессбауэровского поглощения по этому принципу приведена на рис. 5.21. Источник, содержащий мессбауэровское ядро в подвижной кристаллической решетке,

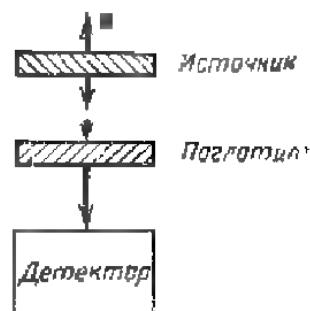


Рис. 5.21. Упрощенная схема эксперимента по мессбауэровскому поглощению

приводится в движение при помощи механического или электромеханического привода. Положение поглотителя, который обычно содержит то же мессбауэровское ядро но в другом химическом окружении, зафиксировано. Интенсивность гамма-излучения измеряется как функция скорости движения источника. Таким образом, мессбауэровская спектроскопия — спектрофотометрия  $\gamma$ -излучения в области энергий порядка нескольких килоэлектронвольт, причем изменение частоты достигается за счет эффекта Доплера.

Как и в случае ядерного магнитного резонанса, применение мессбауэровской спектроскопии для решения химических проблем оказывается возможным благодаря чувствительности этого эффекта к сверхтонким взаимодействиям. Одним из таких взаимодействий является взаимодействие электронного распределения с изомерным ядром, приводящее к смещению ядерных изомерных уровней и называемое контактным взаимодействием Ферми, или монопольным взаимодействием. Смещение энергетических уровней показано на рис. 5.22. Изменение энергий переходов при этом называется *изоцерным сдвигом*; оно дается выражением [38]

$$\delta E = \frac{2e}{\pi} Z e^2 (R_e' - R_o') |\Psi(0)|^2,$$

соответствующей электронной системы обратной связи. Шкала скорости обычно калибруется по мессбауэровским спектрам стандартных материалов (нитропруссия натрия или железа в случае  $^{57}\text{Fe}$ ). Однако возможно измерение абсолютных скоростей при помощи оптических интерферометров. Для этого укрепляют зеркало на движущейся части прибора и скорость очень точно измеряют при помощи интерферометра Майкельсона [47].

Модуляционные схемы конструируются так, чтобы основная линия, т. е. фон мессбауэровского поглощения, была стабильной.

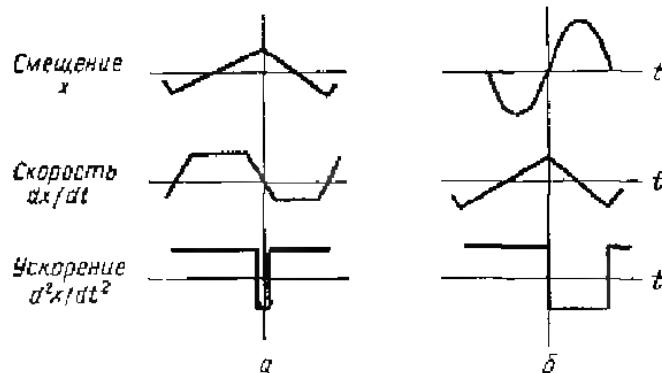


Рис. 5.30. Формы волны доплеровской модуляции в спектрометрах с постоянной скоростью (а) и с постоянным ускорением (б).

Этого можно добиться, комбинируя импульсы, получаемые в двух циклах: когда источник движется к поглотителю и в противоположном направлении.

Так как источник периодически проходит мимо поглотителя, мессбауэровское поглощение измеряется просто по прошедшему через поглотитель излучению при разных скоростях. Проще всего это сделать при помощи многоканальных анализаторов — стандартных электронных приборов в ядерной физике. Такой анализатор состоит из ряда счетчиков цинц-титанов и электронного затвора, который открывается в соответствии с программой при различных значениях скорости. Таким образом, каждый канал соответствует определенной скорости. При линейном во времени прохождении скоростной шкалы (в случае постоянного ускорения) импульсы от каждого канала можно прямо записывать или вводить в блок памяти. При многократном прохождении улучшается стабильность основной линии и отношение сигнал/шум.

Общая схема мессбауэровского спектрометра представлена на рис. 5.31. Форма доплеровской модуляции задается генератором стандартных сигналов, усиливается и подается на электромеханический преобразователь. Этот же генератор форми-

рует импульсы, синхронизирующие открывание электронных затворов многооконного анализатора. Обычно передвигается источник, поэтому он содержится при комнатной температуре. Температуру поглотителя обычно требуется понижать до температуры жидкого азота или жидкого гелия в соответствующем термостате. Излучение, прошедшее через образец, регистрируется при помощи пропорционального (ксеноновый или аргоновый газовый), полупроводникового ( $\text{Ge}-\text{Li}$ ) или сцинтиляционного (кристалл  $\text{NaI}$  с примесью  $\text{Tl}$ ) счетчиков. Подобные

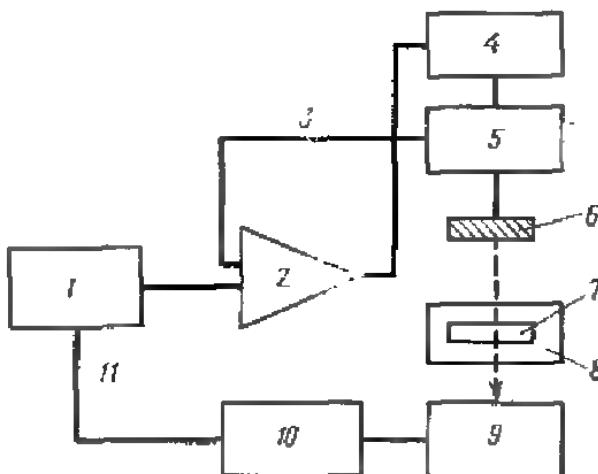


Рис. 5.31. Схема спектрометра для измерения мессбауэровского поглощения.

1 — генератор СИ-наплотов; 2 — усилитель; 3 — обратная связь; 4 — преобразователь; 5 — датчик (искрение); 6 — потенциометр (движущийся); 7 — поглотитель (фиксированный); 8 — контакт; 9 — детектор; 10 — многооконный анализатор; 11 — синхронизирующий сигнал.

гамма-детекторы входят в схему выпускаемых промышленностью спектрометров. Специально для мессбауэровской спектрометрии разработаны резонансные счетчики [48]. Обычно это пропорциональные счетчики с внутренними стенками, покрытыми соединением, содержащим изучаемый мессбауэровский изотоп. При резонансном поглощении и последующем распаде возбужденного состояния покрытие испускает рентгеновское излучение и конверсионные электроны. Этим методом удается значительно повысить чувствительность счетчика к мессбауэровскому излучению по сравнению с чувствительностью к фону.

### Основные области применения мессбауэровской спектроскопии в органической химии

Хотя применение мессбауэровской спектроскопии ограничено сравнительно малым числом подходящих ядер, этот метод позволяет получать важные данные. В настоящее время мессбауэровская спектроскопия — единственный прямой метод

определения электронного распределения в молекулах. Как было отмечено в гл. 3, метод электронного спинового резонанса позволяет определять распределение только неспаренных электронов. Мессбауэровская спектроскопия дает ценную информацию о сверхтонких взаимодействиях в нерадикальных соединениях, которые представляют общий интерес для квантовой химии. Другим достоинством этого метода служит высокое разрешение при исследовании твердых тел по сравнению с тем, которое достигается в методах ЯМР и ЭСР.

Основная область применения мессбауэровской спектроскопии в настоящее время — неорганическая химия (изучение металлов, сплавов, интерметаллических соединений, ферро- и антиферромагнитных материалов). В органической химии методом мессбауэровской спектроскопии изучались только металлоорганические соединения. Особенно детально исследованы органические соединения железа [49]. При изучении эффекта Мессбауэра на  $^{57}\text{Fe}$  было получено много данных о структуре комплексов железа с органическими лигандами, карбонильных комплексов железа, производных ферроцена и других железо-органических соединений. Железоорганические соединения особенно важны в биологии, и мессбауэровская спектроскопия на  $^{57}\text{Fe}$  интенсивно применялась при изучении гемопротеинов, металлопротеинов, нуклеиновых кислот и железосодержащих ферментов. Возможно проведение мессбауэровских экспериментов на биологических объектах *in vivo*. Поскольку концентрация  $^{57}\text{Fe}$  в биологических системах обычно очень мала, в большинстве случаев требуется обогащать исследуемый образец мессбауэровскими изотопами. Этот прием, например, использовался при измерении эффекта Мессбауэра в бактериях *azobacter vinelandii* [50]. Бактерии выращивались в питательной среде, обогащенной изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . После препарирования в буферном растворе солей фосфорной кислоты образец был заморожен в жидкем азоте и высушен в вакууме. Таким способом можно исследовать химическое состояние железа в неповрежденной клетке [50]. В настоящее время известно пока лишь несколько примеров применения этого нового метода.

Другим мессбауэровским ядром, которое может использоваться в исследованиях органических структур, является  $^{119}\text{Sn}$ . Большое число оловоорганических соединений изучено при использовании  $^{119}\text{Sn}$  методом мессбауэровской спектроскопии [51] и получена ценная информация относительно их строения. Главным образом изучались следующие классы оловоорганических соединений: полностью замещенные соединения типа  $\text{R}_4\text{Sn}$ , где R — алифатическая, ароматическая или гетероциклическая группа; оловоорганические окислы, галогениды, гидриды, гидроокиси, оловянные кислоты, сульфиды, сelenиды, соли органических

в неорганических кислотах. Органические соединения четырехвалентного олова обычно имеют отрицательный изомерный сдвиг по отношению к серому олову ( $\alpha$ -Sn), а соединения трехвалентного олова дают положительный сдвиг. Квадрупольное расщепление наблюдается при нарушении симметрии связей четырехвалентного олова при введении сильных акцепторов электронов, например, таких, как галогены. Потерю замещенные оловоорганические соединения типа  $R_4Sn$ ,  $R_3SnR'$  и  $R_2SnR'$  обычно не проявляют квадрупольного расщепления, за исключением особых случаев, когда имеется функциональная группа, являющаяся сильным акцептором. Очень сильно расщепление наблюдается в оловоорганических нитрилах, ацетилах и галогенидах (1—1 мк/с). Перечень оловоорганических соединений, изучавшихся методом мессбауэровской спектроскопии, можно найти в книге [51].

Как отмечалось в начале этого раздела, существует возможность использования ядерных реакций для приготовления изомерных ядер, требующихся для мессбауэровских экспериментов. Эта методика, возможно, расширит область применения мессбауэровской спектроскопии и в органической химии. В настоящее время он еще не получил широкого применения из-за относительной сложности по сравнению с методом изотопа-предшественника.

#### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Way K. (ed.), Nuclear Data Tables, Natl. Ac. Sci., Washington D. C., 1959.
- 2 Eisenbud L., Wigner E. P., Nuclear Structure, Princeton Univ. Press, 1958.
- 3 См., например, Kaplan, Nuclear Physics, Addison-Wesley, Reading, 1963.
- 4 Flowers B. H. in «Progress in Nuclear Physics» (ed O. R. Frisch), Pergamon Press London, 2, 235 (1952).
- 5 Блатт Дж., Вайскопф В., Теоретическая ядерная физика, ИЛ, М., 1954.
- 6 Goldhaber M., Szigeti A. W., Phys. Rev. 83, 906 (1951).
- 7 Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., Phys. Rev. 69, 37 (1946); Bloch F., Hansen W. W., Packard M., Phys. Rev. 70, 474 (1946).
- 8 Meissner J. D., Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters, McGraw Hill, New York, 1968.
- 9 См., например, Шифф Л., Квантовая механика, изд. 2, ИЛ, М., 1959.
- 10 Bloch F., Phys. Rev. 70, 460 (1946).
- 11 Drain D. E., Proc. Phys. Soc. 62A, 301 (1949).
- 12 Hahn E. L., Phys. Rev. 80, 580 (1950).
- 13 Bronsler W., in «Magnetic Resonance in Chemistry and Biology» (Proc. of the AMPERE Summer School) (ed. J. Herak), Marcel Dekker, New York, 1973.
- 14 Pople J. A., Disc. Faraday Soc. 34, 7 (1962); Ernst R. R., Anderson W. A., Rev. Sci. Instr. 37, 93 (1966); Bremser W., Hill H. D. W., Freeman R., Messtechnik, 79, 14 (1971).
- 15 Overhauser A. W., Phys. Rev. 92, 411 (1953).
- 16 Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.
- 17 Ramsay N. F., Nuclear Moments, McGraw Hill, New York, 1953.
- 18 Das T. P., Hahn E. L., Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, 1958.

ангармонических осцилляторов волновые функции несколько иные, поэтому правила отбора изменяются. Применяя теорию возмущений, можно показать [6], что учет ангармоничности колебаний, т. е. использование более реалистичного потенциала типа Морзе вместо идеального потенциала упругих сил, приводит к отличным от нуля моментам кратных переходов, которым соответствуют

$$\Delta v = \pm 2, \quad \Delta \sigma = \pm 3.$$

Спектральные полосы, обусловленные такими переходами, действительно обнаруживаются в ИК-спектрах, причем соответствующие частоты называют обертонами.

### Колебания многоатомных молекул

Анализ колебаний многоатомных молекул значительно сложнее, чем двухатомных, из-за необходимости рассмотрения колебаний разных типов. Колебания многоатомной молекулы приближенно можно исследовать в рамках модели точечных масс, между которыми действуют гармонические силы. Для такой системы становится важным направление каждого колебания. Например, показанные на рис. 6.3 фундаментальные колебательные моды простой линейной молекулы CO<sub>2</sub> являются эффективными — это моды нормальных колебаний, в которых участвуют все атомы молекулы, совершающие движение с одной и той же частотой. Очевидно, что характер нормальных колебаний сложной молекулы определяется свойствами ее симметрии. Для несимметричной сложной молекулы практически невозможно построить диаграмму колебательных уровней энергии с учетом всех возможных нормальных колебаний. К счастью, характеристические колебания определенных групп атомов можно анализировать на основе соответствующих полос в ИК-спектре.

Принцип рассмотрения колебаний сложной молекулы из  $n$  атомов довольно простой. Для характеристики движения молекулы в рамках классической механики необходимо задать  $3n$  независимых координат. Поскольку для описания вращения молекулы в целом необходимы три координаты и столько же координат требуется для описания ее трансляционного движения, число колебательных степеней свободы (число независимых координат) равно  $3n - 6$ . Например, для изображенной на рис. 6.3 молекулы CO<sub>2</sub> получаем  $3n - 5 = 4$ . Обозначим эти колебательные координаты  $Q_i$ . Так как массы  $M_i$  атомов известны, кинетическая энергия системы равна

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n-6} M_i \left( \frac{dQ_i}{dt} \right)^2. \quad (6.9)$$

Намного труднее определить потенциальную энергию системы, поскольку реальное силовое поле молекулы неизвестно. Для построения приближенной потенциальной функции принимается предположение, согласно которому между точечными массами  $M_i$  молекулы действуют идеальные упругие силы. При этом потенциальную энергию  $V(Q_i)$  получают путем разложения истинного потенциала в ряд Тейлора до квадратичных членов вокруг равновесной конфигурации и последующего преобразования в систему координат  $Q_i$ . В результате такой процедуры выражение для  $V$  преобразуется к виду [7]

$$V(Q_i) = 2\pi \sum_{i=1}^{3n-6} v_i^2 Q_i^2, \quad (6.10)$$

где  $Q_i$  — частота  $i$ -го колебания.

Колебания, описываемые через нормальные координаты  $Q_i$ , называют нормальными; при этом все колеблющиеся атомы молекулы совершают движение с одной и той же нормальной частотой  $v_i$ .

Если известен явный вид кинетической и потенциальной энергий системы, нетрудно записать гамильтониан и соответствующее уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^{3n-6} M_i \left( \frac{\partial^2 \Psi_\nu}{\partial Q_i^2} \right) + 2\pi^2 \sum_{i=1}^{3n-6} v_i^2 Q_i^2 \Psi_\nu = E_\nu \Psi_\nu,$$

где  $E_\nu$  — полная колебательная энергия системы,  $\Psi_\nu$  — колебательная волновая функция,  $Q_i$  — нормальные координаты,  $v_i$  — частоты нормальных колебаний.

Теперь полную энергию  $E$ , можно представить как сумму энергий отдельных нормальных колебаний:

$$E_\nu = E_\nu^{(1)} + E_\nu^{(2)} + \dots + E_\nu^{(3n-6)},$$

т. е. в виде совокупности собственных значений независимых гармонических осцилляторов

$$E_\nu = \sum_{i=1}^{3n-6} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \hbar v_i. \quad (6.11)$$

Аналогично колебательную волновую функцию системы  $\Psi_\nu$  можно выразить в виде произведения  $3n - 6$  волновых функций гармонического осциллятора:

$$\Psi_\nu(Q_i) = \psi(Q_1) \psi(Q_2) \dots \psi(Q_{3n-6}) = \prod_{i=1}^{3n-6} \psi(Q_i). \quad (6.12)$$

Таким образом, теоретическое описание колебаний многоатомной органической молекулы — задача скорее классической,

### Правила отбора

Правила отбора для электрического дипольного перехода определяют (в соответствии с результатами гл. I), рассматривая момент перехода

$$\langle \mu \rangle_{12} = \langle \Psi_1 | \hat{\mu} | \Psi_2 \rangle = \int \Psi_1^* \hat{\mu} \Psi_2 dx,$$

где  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  — собственные функции соответственно состояний 1 и 2, звездочка обозначает комплексно сопряженные функции,  $\hat{\mu}$  — оператор дипольного момента.

Дипольный момент колеблющейся двухатомной молекулы должен зависеть от ее равновесного межъядерного расстояния. При малых отклонениях от положения равновесия дипольный момент можно разложить в степенной ряд

$$\mu(x) = \mu_0 + x \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_{x=0} + \dots,$$

где  $\mu_0$  — постоянный дипольный момент молекулы.

Для переходов  $v'' \rightarrow v'$  момент перехода равен

$$\langle \mu \rangle_{v''v'} = \int \Psi_{v''}^* \mu \Psi_{v'} dx + \int \Psi_{v''}^* \left( \frac{d\mu}{dx} \right)_{x=0} x \Psi_{v'} dx.$$

Поскольку  $\mu_0$  — постоянная, первый интеграл исчезает вследствие ортогональности волновых функций. Второй интеграл отличен от нуля, если

$$\left( \frac{d\mu}{dx} \right)_{x=0} \neq 0. \quad (6.7)$$

Неравенство (6.7) означает наличие изменения дипольного момента при колебаниях. Например, дипольный момент двухатомных молекул с одинаковыми ядрами остается постоянным в процессе колебаний и соответственно все электрические дипольные переходы запрещены, т. е.  $\langle \mu \rangle_{v''v'} = 0$ . Следовательно, такие молекулы вообще не поглощают в инфракрасной области спектра.

В случаях когда  $(d\mu/dx)_0 \neq 0$ , матричный элемент  $\langle \mu \rangle_{v''v'}$  не равен нулю для некоторых переходов между состояниями  $v'$  и  $v''$ . Поскольку колебательные волновые функции известны, можно вычислить интеграл

$$\langle \mu \rangle_{v''v'} = \int \Psi_{v''}^* x \left( \frac{d\mu}{dx} \right) \Psi_{v'} dx. \quad (6.8)$$

При этом оказывается что  $\langle \mu \rangle_{v''v'}$  отличен от нуля, если только колебательное квантовое число изменяется на  $\pm 1$  [4]:

$$\Delta v = \pm 1.$$

Переходы, удовлетворяющие этому условию, называют *активными в ИК-спектре*; данный термин означает, что соответствующие полосы обнаруживаются в инфракрасной области спектра. Следует подчеркнуть, что главное условие проявления активности в ИК-спектре состоит в необходимости изменения дипольного момента при колебаниях.

У многоатомных молекул некоторые типы колебаний могут приводить к изменению дипольного момента, а при других типах колебаний дипольный момент постоянен. Рассмотрим, например, линейную трехатомную молекулу А—В—А, такую, как

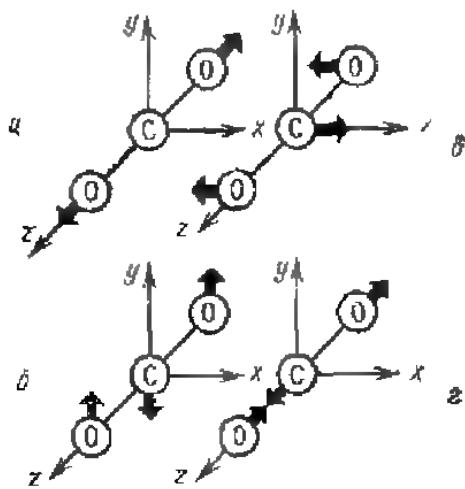


Рис. 6.3. Колебательные моды типичної трехатомной молекулы ( $\text{CO}_2$ ).

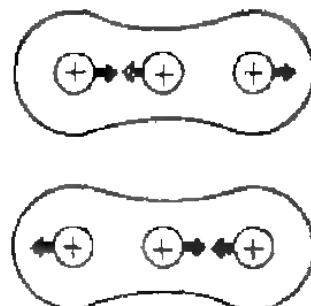


Рис. 6.4. Схематическое изображение распределения электронной плотности в колеблющейся линейной трехатомной молекуле

$\text{CO}_2$ . Колебательные моды этой молекулы изображены на рис. 6.3. Очевидно, что при симметричном колебании (случай *a*) дипольный момент молекулы не изменяется, т. е.  $(\partial \mu / \partial x)_0 = 0$ , поэтому такое колебание не активно в ИК-спектре. Антисимметричные валентные колебания (случай *c*) приводят к изменению эффективного дипольного момента с положительного на отрицательный, и, следовательно, они активны в ИК-спектре. Сказанное иллюстрирует рис. 6.4, на котором показан характер изменения относительного положения положительного заряда ядра и отрицательного заряда электронного облака при антисимметричном валентном колебании. Результирующий момент при этом изменяет знак с положительного на отрицательный.

### Обертоны

До сих пор в основе рассмотрения вероятностей переходов между колебательными уровнями энергии лежала приближенная модель гармонического осциллятора. Для реальных,

называемый *R*-ветвью (см. рис. 6.5). Набор линий, отвечающих переходам с  $\Delta J_r = -1$ , называют *P*-ветвью спектра. На рис. 6.5 показан также реальный ИК-спектр молекулы метана. Различные ветви спектра отчетливо разрешены. Интенсивности полос определяются степенью заселенности вращательных состояний.

В реальных спектрах расстояния между вращательно-колебательными полосами неодинаковы, как это следует из формулы (6.18). Данный факт означает, что в действительности вращательная константа не является постоянной величиной; с увеличением колебательных квантовых чисел линии спектра смещаются друг к другу. Этот эффект обусловлен вращательно-колебательным взаимодействием, которое приводит к тому, что вращательная постоянная зависит от колебательного квантового числа  $v$ :

$$B_v = B_0 - \alpha \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (6.24)$$

где  $B_0$  — гипотетическая вращательная постоянная, которую можно было бы измерить в отсутствие колебания,  $\alpha$  — постоянная вращательно-колебательного взаимодействия [11].

В результате вращательно-колебательного взаимодействия расстояния между линиями в каждой из *Q*-, *R*- и *P*-ветвей спектра неодинаковы. Волновые числа для линий *R*-ветви ( $\Delta J_r = +1$ ) определяются выражением

$$\bar{v}_{v, R} = \bar{v}_v + 2B' + 3(B' - B'')J'' + (B' - B'')(J'')^2. \quad (6.25)$$

Для *P*-ветви ( $\Delta J_r = -1$ ) волновые числа равны

$$\bar{v}_{v, P} = \bar{v}_v - (B' + B'')J'' + (B' - B'')(J'')^2. \quad (6.26)$$

По формулам (6.25) и (6.26) из наблюдаемого спектра можно определить вращательные постоянные  $B'$  и  $B''$  для различных колебательных состояний [12].

### Вращение сложных молекул

Для описания вращения сложных молекул в первом приближении можно использовать модель жестко связанных точечных масс. Рассмотрение вращения в рамках этой модели проводят обычным способом, вычисляя сначала при помощи методов классической механики кинетическую энергию, затем строя гамильтониан и, наконец, решая соответствующее уравнение Шредингера. Эффекты, обусловленные нежесткостью связей, учитывают по теории возмущений [13].

Система точечных масс с произвольной симметрией характеризуется тремя главными моментами инерции  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  и  $\Theta_3$ . В общем случае, когда все три момента инерции различны, задача

о вращении не может быть решена точно. Это так называемые молекулы типа *асимметричного волчка*. Если два момента инерции равны между собой, молекула ведет себя подобно *симметричному волчку*. В этом случае задачу можно решить точно и сравнительно легко построить схему вращательных уровней энергии. Поскольку молекулы типа симметричного волчка обладают двумя различными моментами инерции  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  и соответственно двумя осями вращения, вращательные уровни энергии,

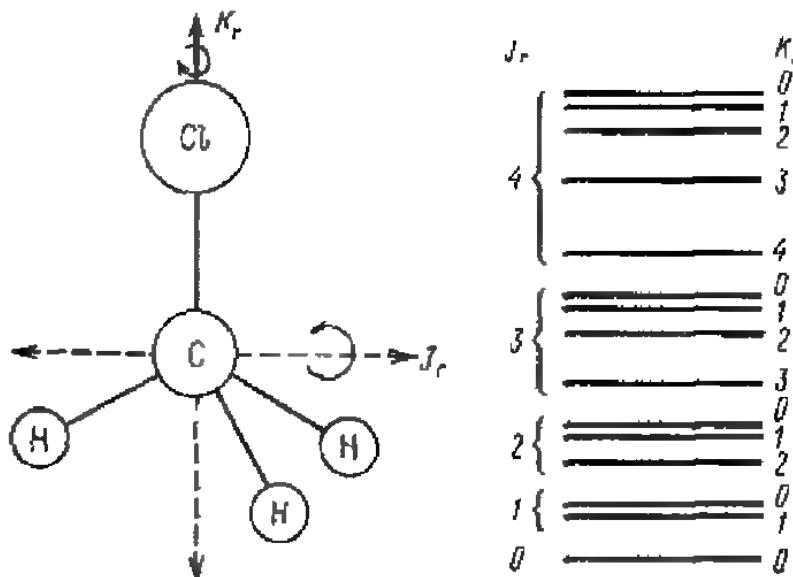


Рис. 6.6. Направления вращения молекулы типа симметричного волчка ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) относительно двух осей.

кроме  $J_r$ , характеризуются вторым вращательным квантовым числом  $K_r$ . Выражение для собственных значений вращательной энергии таких молекул имеет следующий вид [13]:

$$E_{J, K} = \frac{\hbar^2}{2\Theta_2} J_r(J_r + 1) + \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2} \right] K_r^2. \quad (6.27)$$

Этот случай показан на рис. 6.6 на примере простой молекулы  $\text{ClH}_3\text{Cl}$  типа симметричного волчка. Здесь изображены две оси вращения. Новое вращательное квантовое число  $K_r$  может принимать значения  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J_r$ .

Соответственно двум разным моментам инерции уровни энергии молекул типа симметричного волчка характеризуются двумя разными вращательными постоянными

$$A = \frac{\hbar}{4\pi c \Theta_1}, \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c \Theta_2}. \quad (6.28)$$

Подстановка (6.28) в формулу (6.27) дает [13]

$$E_{J, K} = \hbar c [BJ_r(J_r + 1) + (A - B) K_r^2].$$

С учетом поправки на эффект центробежного растяжения связей это выражение принимает вид [13]

$$E_{J,K} = hc [BJ_r(J_r + 1) + (A - B)K_r^2 - D_J(J_r + 1)^2 - D_{J,K}(J_r + 1)J_r^2 K_r^2], \quad (6.29)$$

где  $D_J$  — постоянная растяжения, обусловленная сложным вращением молекулы,  $D_{J,K}$  — постоянная взаимодействия двух вращений. Следовало бы также рассмотреть вращение вокруг третьей оси, введя в (6.29) еще одну постоянную  $D_K$ . Однако, чтобы не усложнять формулы, этот эффект не принят во внимание.

Анализ моментов перехода электрического дипольного излучения приводит к следующим правилам отбора для молекул типа симметричного волчка [14]:

$$\Delta J_r = 0, \pm 1, \quad \Delta K_r = 0. \quad (6.30)$$

Используя условия (6.30), можно получить формулы для частот спектральных линий, отвечающих переходам  $J_r'' \rightarrow J_r'''$ , в виде [14]

$$\tilde{\nu} = 2B(J_r'' + 1) - 4D_J(J_r'' + 1)^2 - 2D_{JK}(J_r'' + 1)K_r''. \quad (6.31)$$

Заметим, что квантовое число  $K_r$  влияет на положения спектральных линий только через малые поправочные члены. В соответствии с этим линии, характеризуемые разными  $K_r$ , не всегда разрешены. Из (6.31) также следует, что постоянную  $A$  нельзя определить из вращательных спектров.

### Взаимодействие электронных моментов с вращением

До сих пор при рассмотрении вращения и колебаний молекул их электронные состояния не принимались во внимание. Это, очевидно, неправильно. Полная волновая функция молекулы включает колебательную, вращательную и электронную компоненты. Если взаимодействие между ними мало, полную волновую функцию можно приближенно представить в виде произведения

$$\Psi_{\text{пол}} = \Psi_v \Psi_r \Psi_e, \quad (6.32)$$

где  $\Psi_v$  — колебательная,  $\Psi_r$  — вращательная и  $\Psi_e$  — электронная волновые функции.

Влияние электронных состояний на вращение и колебания молекулы как целого практически полностью обусловлено взаимодействием электронного и вращательного моментов. Эти взаимодействия полуколичественно можно описать при помощи рассмотренных в гл. 4 векторных моделей.

Показано, что в случае связи Рассела — Саундерса электронные состояния атома характеризуются квантовыми числами  $L$ ,  $S$  и  $J$ . Квантовые числа  $L$  и  $S$  являются суммой соответствующих квантовых чисел отдельных электронов, т. е.

$$L = \sum_i l_i, \quad S = \sum_i s_i,$$

а квантовое число

$$J = L + S.$$

В отсутствие внешних полей квантовые числа  $L$ ,  $S$  и  $J$  можно рассматривать как сохраняющиеся или квазисохраняющиеся величины (постоянные или квазипостоянныe движения), поскольку соответствующие операторы коммутируют с полным гамильтонианом системы.

В молекулах имеется сильное электрическое поле, симметрия которого определяется структурой молекулы. Поэтому в двухатомных молекулах полный момент импульса  $\mathbf{L}$  электронов не является постоянной движения, только его проекция на направление внешнего поля (т. е. на межъядерную ось) сохраняет свое значение. Этую проекцию обозначают символом  $\Lambda$ . В зависимости от  $\Lambda$  электронные состояния двухатомной молекулы классифицируют следующим образом:

$\Lambda = 0$ ,  $\Sigma$ -состояние;

$\Lambda = 1$ ,  $\Pi$ -состояние;

$\Lambda = 2$ ,  $\Delta$ -состояние.

У большинства двухатомных молекул, находящихся в основном состоянии, электронные спины спарены и поэтому результирующий спин равен нулю. Однако у молекул в возбужденных состояниях, свободных радикалов и парамагнитных молекул полный спин отличен от нуля и может взаимодействовать с орбитальным и вращательным моментами. Рассмотрим несколько предельных типов такого взаимодействия, называемых слу-  
чаями связи по Гунду.

а. Внутреннее электрическое поле является достаточно сильным и нарушает связь между орбитальным и спиновым моментами. Магнитное поле, обусловленное прецессией орбитального момента атома ( $\mathbf{L}$ ) вокруг направления поля, также достаточно сильное; оно «заставляет» прецессировать спиновый момент ( $\mathbf{S}$ ) вокруг той же оси. Проекцию спинового момента на оси симметрии обозначают символом  $\Sigma$ . Величины  $\Lambda$  и  $\Sigma$  складываются в полный электронный момент

$$\Omega = \Lambda + \Sigma. \quad (6.33)$$

Взаимодействие между вращательным моментом  $N$  и полным электронным моментом  $\Omega$  слабое, поэтому их можно сложить векторным способом, ■ результирующий вектор будет представлять полный момент импульса  $J_r$  (рис. 6.7, а).

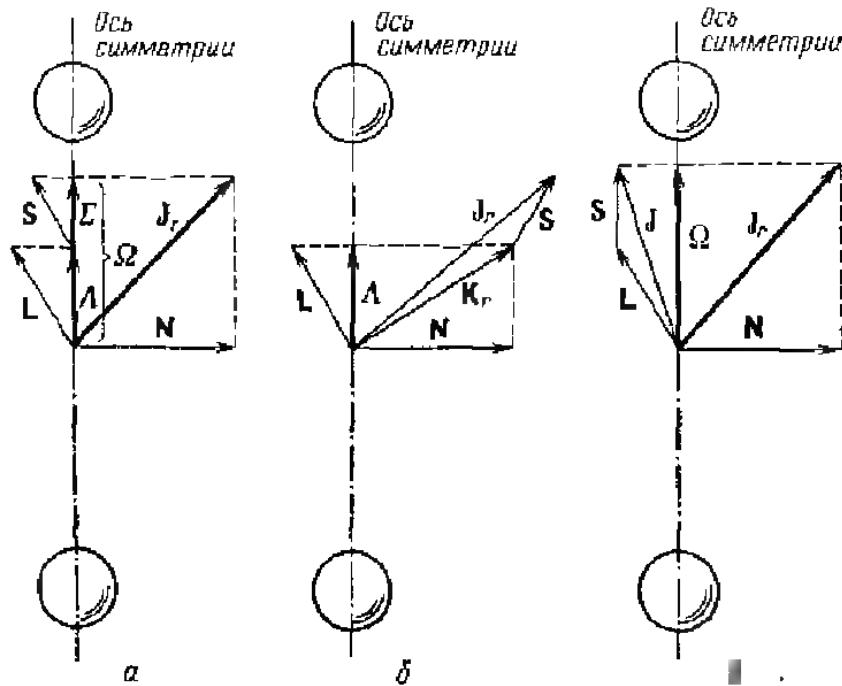


Рис. 6.7 Взаимодействие электронных состояний молекулы с вращением (случай связи по Гунду).

Вращательные уровни энергии равны

$$E = \hbar c B [J_r (J_r + 1) - \Omega^2], \quad (6.34)$$

где  $J_r = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$  и  $B$  — вращательная постоянная.

б. Внутреннее электрическое поле достаточно сильное и, как ■ предыдущем случае, приводит к разрыву связи между  $L$  и  $S$ ; однако магнитное поле, обусловленное прецессионным движением  $L$ , довольно слабое, так что вектор спинового момента не прецессирует вокруг оси симметрии молекулы, поэтому  $L$  комбинируется с вращательным моментом  $N$  в результирующий вектор  $K_r$ . Последний в свою очередь складывается с вектором  $S$  в полный момент  $J_r$  (рис. 6.7, б).

В этом случае полный момент импульса принимает значения:

$$\begin{aligned} J_r &= (K_r + S), (K_r + S - 1) \dots (K_r - S), \\ K_r &= \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \end{aligned} \quad (6.35)$$

Следовательно, каждый вращательный уровень  $K_r$  расщеплен на  $2S + 1$  компонент (подуровней).

Вращательные уровни энергии приближенно выражаются следующим образом:

$$E = \hbar c B [K_r (K_r + 1) - \Lambda^2], \quad (6.36)$$

где  $B$  — вращательная постоянная данной молекулы.

в. Внутреннее электрическое поле недостаточно сильное, чтобы разорвать связь между орбитальным и спиновым моментами  $L$  и  $S$ . В этом случае  $L$  и  $S$  складываются в полный электронный момент  $J$ , который прецессирует вокруг оси симметрии внутреннего поля. Проекция  $J$ , равная  $\Omega$ , затем складывается с вращательным моментом  $N$  в вектор  $J_r$  (рис. 6.7, в). При такой связи моментов квантовое число  $\Lambda$  теряет смысл, так что состояния молекулы нельзя характеризовать как  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ .

### $\Lambda$ -удвоение

Предположение, сделанное при рассмотрении случаев связи «а» и «б» по Гунду, согласно которому можно пренебречь взаимодействием орбитального момента ( $L$ ) электронов и вращательного момента ( $N$ ) молекулы, строго говоря, не всегда является правильным. Для электронных состояний  $\Pi$ ,  $\Delta$ , в которых  $\Lambda \neq 0$ , вращательные уровни расщепляются на дублеты. Это расщепление, составляющее по порядку величины несколько обратных сантиметров, называют  $\Lambda$ -удвоением.  $\Lambda$ -Удвоение обычно возрастает с увеличением полного момента импульса.

## 6.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Колебательная энергия молекул имеет обычно порядок 0,1 эВ (2 ккал/моль). Энергия вращения намного меньше:  $\sim 10^{-2}$ — $10^{-3}$  эВ. Поэтому для индуцирования переходов между колебательными уровнями энергии по крайней мере с небольшими колебательными квантовыми числами требуется источник инфракрасного излучения. Чтобы вызвать переходы между вращательными уровнями, нужен источник электромагнитного излучения с существенно меньшей энергией — большинство из этих переходов лежит в микроволновой области (сантиметровые, миллиметровые волны). Для исследования вращательных и колебательных состояний молекул используют три основных спектроскопических метода: микроволновую спектроскопию,

### Сверхтонкое квадрупольное взаимодействие

Ядра, счины которых больше  $1/2$ , могут вследствие асимметрии распределения заряда иметь электрические квадрупольные моменты (см. гл. 5). Следовательно, в том случае, когда внутреннее электростатическое поле на ядрах неоднородно, возникает дополнительное слабое взаимодействие этого поля с квадрупольным моментом ядра. Распределение электронной плотности в молекуле, а также энергия квадрупольного взаимодействия должны зависеть от вращательно-колебательной энергии. Хотя квадрупольное взаимодействие мало по сравнению с энергией магнитных взаимодействий, соответствующие эффекты обнаруживаются методом микроволновой спектроскопии, поскольку у большинства молекул в основном электронном состоянии результатирующий магнитный момент равен нулю. Как отмечалось в гл. 5, постоянные квадрупольного взаимодействия по порядку величины составляют 100 МГц, т. е. достаточно велики, чтобы привести к возмущению вращательно-колебательных уровней энергии.

В линейной молекуле внутреннее электростатическое поле симметрично относительно оси, соединяющей ядра. Поэтому можно записать, что

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}.$$

С учетом данного соотношения величина  $q_J$ , характеризующая квадрупольное взаимодействие, принимает вид

$$q_J = q_m \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle_{av},$$

где  $\theta$  — угол между осью молекулы и осью вращения, а фактор  $q_m = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0$  не зависит от вращательного состояния молекулы.

Угловые скобки в выражении для величины  $q_J$  означают квантовомеханическое усреднение по вращательным волновым функциям, т. е.

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle_{av} = \int \psi_J^* \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \psi_J d\tau.$$

С помощью волновых функций (6.17) и общей формулы, рассмотренной в гл. 5, можно вычислить энергию квадрупольного взаимодействия. В результате получается следующее выражение для энергии взаимодействия [20]:

$$E_Q = \frac{eq_m Q_I}{2I(2I-1)(2J_r-1)(2J_r+3)} \left[ \frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1) - J_r(J_r+1) \right], \quad (6.38)$$

где  $I$  — спин ядра;  $J$  — вращательное квантовое число;  $C = -F(F+1) - I(J+1) - I(I+1)$ ;  $F$  — квантовое число полного момента импульса  $J+I$  (см. гл. 5), значения которого равны  $F = I+J, I+J-1, \dots, I-I$ ;  $e$  — заряд электрона;  $Q_J$  — квадрупольный момент ядра. Величину  $e q_m Q_J$  в микроволновой спектроскопии называют *постоянной ядерного квадрупольного взаимодействия* молекулы. Она не зависит от вращательного состояния молекулы, но в значительной степени определяется распределением электронной плотности.

Формулу (6.38) можно использовать для вычисления постоянной квадрупольного взаимодействия (если известен спин ядра) по экспериментально наблюдаемому спектру сверхтонкого квадрупольного расщепления. Для химии величина  $q_m$  представляет исключительный интерес, поскольку она дает информацию о распределении электронной плотности в молекуле. Так как спины  $I$  и квадрупольные моменты  $Q$  ядер в большинстве случаев известны,  $q_m$  можно определить из спектров.

Для молекул типа симметричного и асимметричного волчков выражение для энергии квадрупольного взаимодействия еще более сложное; тем не менее теоретический анализ спектров сверхтонкого квадрупольного расщепления возможен [20].

Как отмечалось в гл. 5, постоянные квадрупольного взаимодействия соединений в жидком и твердом состояниях можно непосредственно определить из спектров ядерного квадрупольного резонанса и спектров ядерного гамма-резонанса (мессбауэровских спектров). Таким образом, наряду с информацией, получаемой из микроволновых вращательных спектров газообразных соединений, в распоряжении химика оказывается довольно значительное число данных о симметрии распределения электронной плотности в молекулах.

### Двойной микроволново-оптический резонанс

Эффективным методом изучения колебательно вращательных уровней энергии, возмущенных и расщепленных в результате взаимодействия электромагнитного поля с электронными моментами возбужденных молекул, может служить метод двойного микроволново-оптического резонанса. Принцип этого метода состоит в том, что молекулы исследуемого вещества переводят в возбужденное состояние термическим способом — пламени и подвергают действию микроволнового поля, которое развертывают в определенном интервале частот. Переходы, индуцированные микроволновым излучением, детектируют оптическим методом, измеряя интенсивность испускаемого излучения [21].

Упрощенная схема спектрометра для измерения двойного микроволново-оптического резонанса показана на рис. 6.11. Реакцию проводят в цилиндрическом резонаторе. В пламени, создаваемом реакцией, происходит возбуждение молекул из основного состояния в возбужденные. Испускаемое излучение регистрируется фотоумножителем в виде зависимости его интенсивности от СВЧ-частоты.

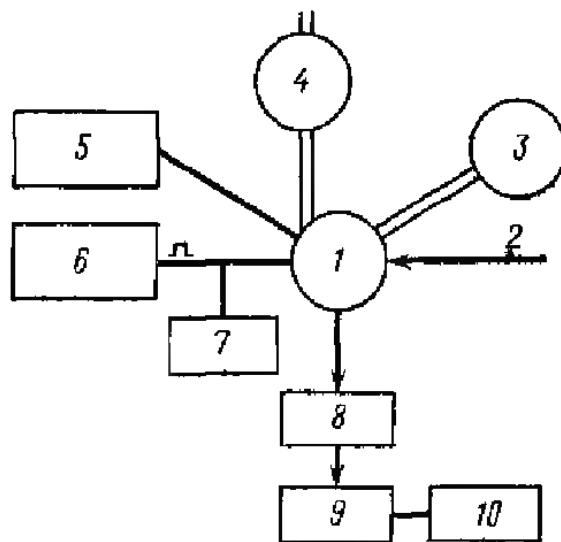


Рис. 6.11. Схема спектрометра для измерения двойного микроволново-оптического резонанса.

1 — резонатор; 2 — механизм частоты; 3 — вакуумный насос; 4 — атомизатор; 5 — автоматический контроль частоты; 6 — источник микроволновых импульсов; 7 — измеритель частоты; 8 — фильтр; 9 — фотоумножитель; 10 — самовибратор.

Комбинация методов микроволновой и оптической спектроскопии позволяет увеличить разрешение. Рассмотренный метод можно применять также для исследования тонкой структуры атомных и молекулярных спектров.

### Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)

В органической химии ИК-спектроскопия — один из наиболее распространенных аналитических методов. В распоряжении экспериментаторов имеется большое число выпускаемых промышленностью ИК-спектрометров, охватывающих область длин волн от 2,5 до 25 мкм [22]. Эти спектрометры просты в работе, оборудованы автоматическими самописцами, снабжены стандартными образцами для калибровки и, как правило, световым потоком сравнения для выполнения количественного анализа.

ИК-спектрометр по своему устройству очень похож на спектрометры, применяемые в видимой и ультрафиолетовой областях

спектра. В качестве источников излучения используют излучатели типа черного тела, которые создают более или менее постоянный поток энергии по всей области ИК-спектра (обычно между 2,5 и 25 мкм). Обшим недостатком источников ИК излучения является то, что они дают излучение низкой энергии. Это связано с тем, что максимум излучения, согласно закону Планка, смещен в область более высоких частот.

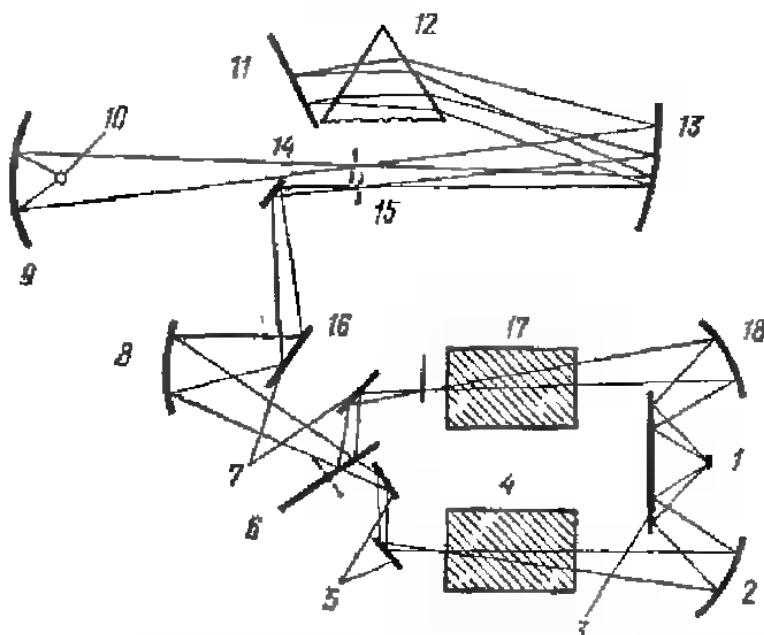


Рис. 6.12. Упрощенная схема стандартного ИК-спектрометра  
1—источник; 2, 8, 18—точечные зеркала, 3, 5, 7—плоские зеркала,  
4—образец, 6—секторное зеркало, 9—эллиптическое зеркало; 10—термопара;  
11—зеркало Литтрова, 12—призма; 13—парabolическое зеркало,  
14—выходная щель, 15—входная щель; 16—осцилляционный фильтр

В качестве диспергирующих элементов и окошек в ИК-спектрометрах используют монокристаллы галогенидов щелочных металлов, поскольку прозрачность стекла и кварца очень низкая. Призмы и окошки наиболее часто изготавливают из хлорида натрия, бромида калия, бромида и иодида цезия. В некоторых типах ИК-спектрометров диспергирующими элементами служат решетки. Детекторами являются термопары или чаще полупроводниковые термисторы. Электропроводность типичного термистора изменяется примерно на 4 % на 1 градус, что позволяет проводить довольно чувствительное детектирование.

Особым инфракрасным детектором является элемент Годса [23], который состоит из заполненной газом ячейки, соединенной трубкой со второй, меньшей по размеру ячейкой. С одной стороны меньшая ячейка закрыта вогнутой диафрагмой, служащей зеркалом. Поток излучения, направляемый на первую ячейку,

спектров молекул. Применяя теорию групп, можно установить правила отбора при комбинационном рассеянии на сложных молекулах в группах атомов.

### Деполяризация линий КР

Поскольку комбинационное рассеяние связано с индуцированным дипольным излучением молекул, поляризация рассеянного излучения в случае симметричной молекулы должна быть такой же, как падающего. Однако, если поляризуемость молекулы не является изотропной, будет происходить деполяризация

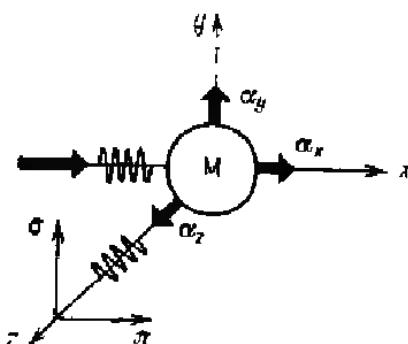
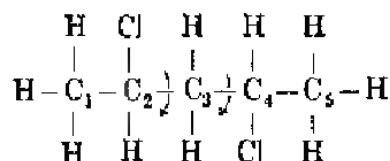


Рис. 6.17. Поляризация линий в спектре КР.

рассеянного излучения, характер которой зависит от структуры молекулы. Этот случай изображен на рис. 6.17. Падающий пучок поляризуется в плоскости  $xy$ . Деполяризация рассеянного излучения определяется отношением соответствующих интенсивностей  $I_d/I_{\pi}$ .

Степень деполяризации зависит от симметрии колебаний молекулы. Для антисимметричных или вырожденных колебаний отношение  $I_d/I_{\pi}$  близко к 1; для симметричных колебаний оно меньше ( $\leq 6/7$ ). Таким образом, измеряя степень деполяризации данной линии спектра КР, можно получить информацию о стереохимии молекулы [32].

Например, 2,4-дихлорпентан



может иметь шесть различных изомеров, из которых только два симметричные. В спектре КР этого соединения наблюдаются две сильные линии, отвечающие валентным колебаниям  $\text{C}-\text{Cl}$ , одна из которых поляризована, а другая деполяризована. Вместе с данными по температурной зависимости формы спектральных линий в ИК-спектре указанный факт позволяет заключить,

что лишь один конформер из шести стабилен в жидком и конденсированном состояниях — тот, который имеет расположенную в плоскости зигзагообразную цепочку углеродных атомов [33].

Таким образом, изучая поляризацию линий в спектрах КР, можно получить информацию, дополняющую данные ИК-спектров.

### Экспериментальное наблюдение спектров КР

Экспериментальное исследование спектров КР было связано со значительными трудностями до тех пор, пока не были открыты новые источники когерентного излучения — лазеры. Ос-

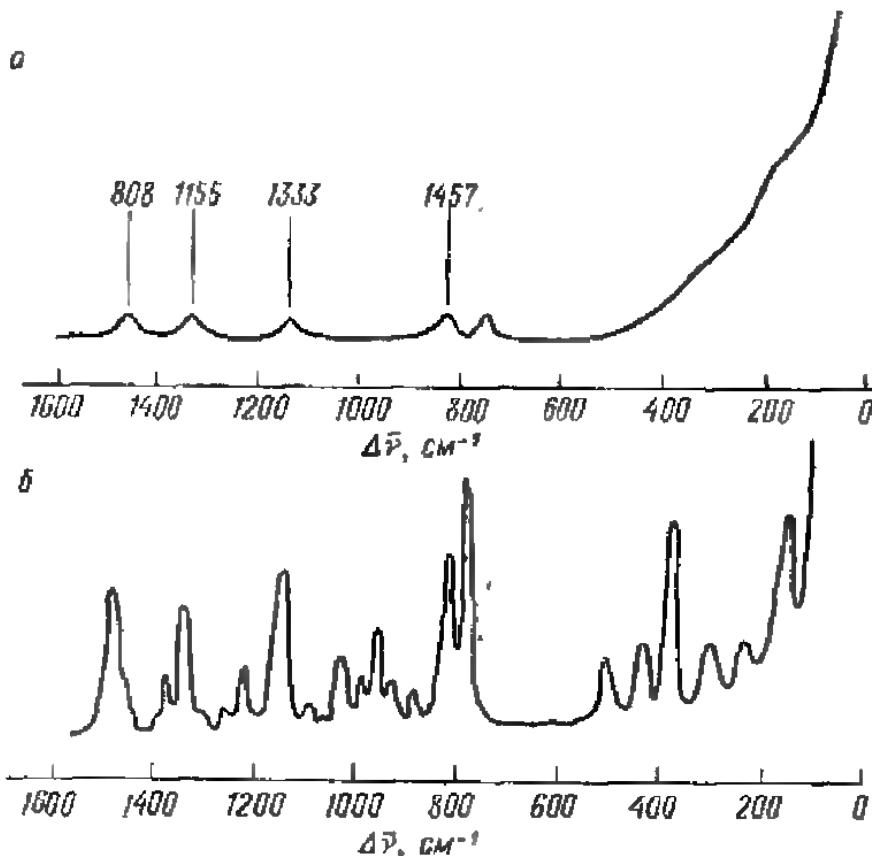


Рис. 6.18. Спектры КР изотактического полипропилена, полученные с использованием в качестве источников излучения ртутной лампы (а) и лазера (б).

новная трудность заключалась в низкой интенсивности рассеянного излучения. Однако появление выпускаемых промышленностью лазерных источников позволило избежать это затруднение. Кроме того, применение лазеров в последние годы возродило интерес к спектроскопии комбинационного рассеяния.

Как отмечалось в гл. 2, лазеры — источники высокointенсивного когерентного излучения, действующие на принципе

вынужденного излучения. Создаваемый лазером луч хорошо коллимирован и поляризован. Плотность энергии луча лазера исключительно высока. В спектроскопии применяют главным образом газовые лазеры (на смеси гелия и неона). Схематически такой лазер изображен на рис. 2.10 ( гл. 2); основной его частью является газоразрядная трубка, заполненная смесью гелия и неона.

Луч гелий-неонового лазера с длиной волны 6328 Å можно использовать для возбуждения спектров комбинационного рассеяния. Поскольку излучение лазера высокомонохроматическое, интенсивность фона в этом случае намного меньше, чем при

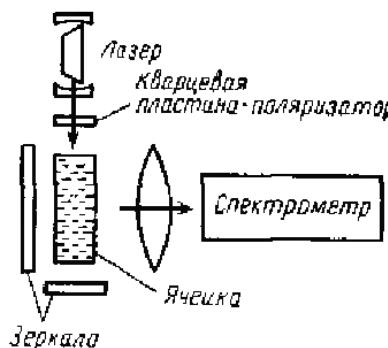


Рис. 6.19. Упрощенная схема КР-спектрометра с лазерным источником излучения.

использовании других источников. Различие спектров КР при возбуждении лазером и ртутной лампой демонстрирует рис. 6.18 [34] на примере изотактического полипропилена. Очевидно, что разрешение спектра, полученного с лазерным источником, существенно выше. Принципиальная схема КР-спектрометра показана на рис. 6.19. Луч газового лазера попадает на поляризатор (кварцевую пластинку) для того, чтобы без механического воздействия на трубку лазера повернуть плоскость поляризации луча. Проходя затем через ячейку, заполненную исследуемым веществом в жидкой (или твердой) фазе, луч рассеивается. Рассеянное излучение регистрируется спектрометром обычного типа, имеющим фотоумножитель. При анализе конденсированной фазы может быть использована аппаратура для отражения свега [35].

Спектр, как обычно, записывают при помощи самописца. Единственная проблема при получении спектров с лазерным возбуждением состоит в том, что чувствительность фотоумножителя изменяется — зависимости от длины волны излучения. Поскольку техника лазерного возбуждения еще не получила широкого распространения, в распоряжении экспериментаторов не имеется подходящих, выпускаемых промышленностью спектрометров, работающих — достаточно широком интервале длий волн.

### Вынужденное комбинационное рассеяние (вынужденное КР)

Исключительно высокая интенсивность луча лазера позволяет достигать эффекта вынужденного комбинационного рассеяния [36]. Взаимодействие молекулы с интенсивным лучом лазера частоты  $\nu_L$  (рубиновый лазер) приводит к испусканию квантов излучения с частотой

$$\nu_{\pm n} = \nu_L \pm n\nu_R,$$

где  $\nu_R$  — частота колебания молекулы, активного в спектре КР. Таким способом можно возбудить лишь полносимметрическое колебание. В твердых телах и жидкостях излучение, которому

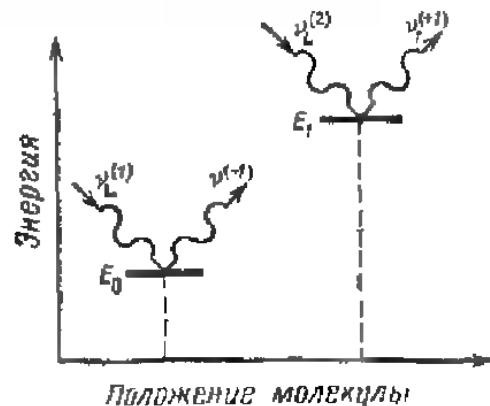


Рис. 6.20. Вынужденное комбинационное рассеяние

соответствуют стоксовые линии (с частотами  $\nu_{-n}$ ), не является строго монохроматическим. Однако антистоксовые фотоны направлены вдоль луча лазера. Существует пороговая интенсивность излучения для эмиссии, отвечающей первой стоксовой линии  $\nu_{-1} = \nu_L - \nu_R$ . Антистоксовые линии очень резкие, а стоксовые — примерно в 10 раз шире.

Вынужденное комбинационное рассеяние — двухквантовый процесс. Молекула одновременно поглощает два фотона и испускает стоксовые и антистоксовые фотоны. Корректную теорию этого процесса можно сформулировать в рамках квантовой электродинамики. При помощи классической теории излучения данный эффект можно описать, рассматривая взаимодействие молекулы и двух электромагнитных полей с частотами  $\nu_L$  и  $\nu_R$  —  $\nu_R$  соответственно. Упрощенная картина такого взаимодействия показана на рис. 6.20. Поглощаются два фотона с частотой  $\nu_L$ . После поглощения первого фотона  $\nu_L^{(1)}$  происходит испускание стоксова фотона  $\nu_{-1}$ . Второй поглощенный фотон  $\nu_L^{(2)}$  индуцирует излучение антистоксова фотона  $\nu_{+1}$ , причем оба процесса являются одноквантовыми.

Исключительно высокая интенсивность излучения лазера позволяет исследовать другие многофотонные процессы

Следовательно, если  $\lambda_A = 0$  и  $\lambda_B = 1$ , оба электрона принадлежат атому В, что соответствует ионной структуре  $A^+B^-$ . Случай, когда  $\lambda_A = 1$ ,  $\lambda_B = 0$  соответствует ионной структуре  $A^-B^+$ . Чисто ковалентная связь образуется при  $\lambda_A = \lambda_B$ ; в этом случае оба электрона принадлежат обоим атомам.

Электронные состояния сложных молекул могут быть описаны, по-видимому, с помощью волновых функций ковалентной связи по Гайтлеру — Лондону. Такой подход, разработанный Слейтером и Полингом [38], получил название метода валентных связей (метод ВС). Обычно волновая функция ковалентной связи между атомами 1 и 2, образуемая парой электронов, имеет вид

$$\Psi_{BC} = \frac{1}{\sqrt{N}} (\Phi_1 \Phi_2 + \Phi_2 \Phi_1) (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2), \quad (6.50)$$

где  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — локализованные на центрах 1 и 2 электронные волновые функции,  $N$  — нормировочный множитель,  $\alpha$  и  $\beta$  — спиновые функции.

Связи, образуемые парами электронов, в теории валентных связей рассматриваются независимо друг от друга. Полагают, что такие связи локализованы между парами атомов, которым они принадлежат. В этом предположении энергии типичных двухэлектронных связей имеют одинаковое значение независимо от того, в какой молекуле они образованы. Данный принцип позволяет проводить корреляцию между полосами, наблюдаемыми в ИК-спектрах, и колебаниями типичных связей, не припомяя во внимание остальную часть молекулы (см. разд. 6.1). В рамках этого приближения были рассчитаны и успешно сопоставлены с экспериментальными данными по термодинамической стабильности энергии связей во многих молекулах. Модель валентных связей, по-видимому, наиболее пригодна для описания насыщенных углеводородов.

В соответствии с выражением (6.50) спиновая компонента волновой функции локализованной связи антисимметрична. Это означает, что валентность атома при образовании ковалентных связей равна числу его неспаренных электронов, которые можно скомбинировать с неспаренными электронами другого атома. Экспериментально такой вывод подтверждается тем, что большинство устойчивых в основном состоянии молекул являются диамагнитными, поскольку их электронные спины спарены. Основной результат теории валентных связей, согласно которому валентность атома равна числу неспаренных электронов в основном состоянии, справедлив лишь в первом приближении. Ниже мы увидим, что при построении орбиталей по методу ВС обычно следует также принимать во внимание некоторые возбужденные атомные состояния (принцип гибридизации).

Теорию валентных связей дополняет предложенный Полингом принцип максимального перекрывания [38], согласно которому *наиболее прочные связи образуются в направлении максимума перекрывания атомных волновых функций*. На основе этого принципа можно предсказать стереохимию молекул, поскольку конфигурация связей определяется симметрией атомных орбиталей, из которых они образованы.

Рассмотрим в качестве примера молекулу  $\text{NH}_3$ . В основном состоянии (терм  $^1S$ ) атом азота имеет электронную конфигурацию  $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ . На каждой из трех  $p$ -орбиталей атома находится по одному неспаренному электрону. Эти электроны могут образовать три ковалентные связи, спариваясь с  $1s$ -электронами атомов водорода. Волновые функции таких связей следующие:

$$\Psi_{2p_x} = (2p)_x + (1s)_1,$$

$$\Psi_{2p_y} = (2p)_y + (1s)_2,$$

$$\Psi_{2p_z} = (2p)_z + (1s)_3.$$

Нетрудно показать, что перекрывание  $2p$ -орбиталей атома азота с  $1s$ -орбиталями атомов водорода имеет максимум в направлении осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , поэтому рассматриваемые связи  $\text{N}-\text{H}$  должны быть ориентированы вдоль этих направлений.

Как следует из представленной простой картины, молекула  $\text{NH}_3$  должна иметь конфигурацию прямоугольной пирамиды с валентными углами, равными  $90^\circ$ . Однако в действительности экспериментальные значения валентных углов равны  $108^\circ$ . Это различие было объяснено при помощи эффекта гибридизации состояний.

### Гибридизация

Простая теория валентных связей оказывается неудовлетворительной при описании соединений углерода. В основной состоянии ( $^3P$ ) углерод имеет два неспаренных  $2p$ -электрона. В соответствии с рассмотренным выше принципом углерод должен быть двухвалентным. Для объяснения четырехвалентности углерода было сделано предположение [39], что один из двух электропроводов, находящихся в  $2s$ -состоянии, возбуждается на пустую  $2p_z$ -орбиталь:



$2s$ -Волновая функция комбинируется с тремя  $2p$ -функциями с образованием симметричных смешанных орбиталей, называемых  $sp^3$ -гибридными. Соответствующие линейные комбинации

имеют вид

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z), \\ \varphi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y + p_z), \\ \varphi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z), \\ \varphi_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z).\end{aligned}\quad (6.51)$$

Распределения электронной плотности, описываемые этими гибридными орбиталами, имеют максимумы вдоль осей тетраэдра, так что  $sp^3$ -гибридные электроны образуют связи под

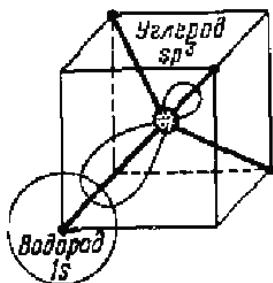


Рис. 6.23.  $sp^3$ -Гибридизованная связь.

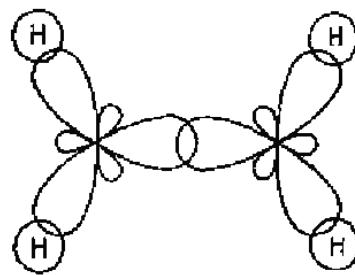


Рис. 6.24.  $sp^2$ -Гибридизованная связь  
Гибридные орбитали этилена.

углами  $109^\circ 28'$ . Каждый из  $sp^3$ -гибридных электронов может, например, спариваться с  $1s$ -электроном атома водорода с образованием молекулы метана. Волновые функции валентных связей этой молекулы представляют комбинации

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \varphi_{11}s_{12} + \varphi_{12}s_{11}, \\ \Psi_2 &= \varphi_{23}s_{21} + \varphi_{24}s_{23}, \\ \Psi_3 &= \varphi_{35}s_{36} + \varphi_{36}s_{35}, \\ \Psi_4 &= \varphi_{47}s_{46} + \varphi_{48}s_{47},\end{aligned}$$

где второй индекс нумерует электроны (всего восемь), первый — гибридные орбитали. Картина образования гибридизованных связей в молекуле  $\text{CH}_4$  показана на рис. 6.23.

Гибридизация не является особым эффектом, присущим только атому углерода. Как правило, некоторые из возбужденных состояний молекул всегда смешиваются с основными. Такое смешение в большинстве случаев лишь возмущает валентные связи, образованные из чистых состояний, и не приводит столь сильному эффекту, как в случае атома углерода. Выше отмечалось, что валентные углы, вычисленные с волновыми функциями состояния  ${}^4S$  атома азота, должны быть равны  $90^\circ$ ,

тогда как экспериментально наблюдаемые углы составляют  $108^\circ$ . Различие может быть объяснено при помощи представления о  $sp^3$ -гибридизации.

Однако у атома азота энергия возбуждения электрона из  $2s$ - в  $2p$ -состояние больше, чем у атома углерода. Поэтому  $2s$ - и  $2p$ -функции смешиваются в меньшей степени, не приводя к изменению валентности азота. Тем не менее происходит изменение валентных углов от пирамидального ( $90^\circ$ ) до почти тетраэдрического ( $108^\circ$ ). Аналогичная ситуация характерна и для атома кислорода.

В соединениях с двойными связями, например в этилене гибридные орбитали имеют вид

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_z, \\ \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y, \\ \Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y, \\ \Phi_4 &= p_z.\end{aligned}\quad (6.52)$$

Связи, образуемые электролами орбиталей  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$ , называют  $\sigma$ -связями, а электронами орбитали  $\varphi_4$  —  $\pi$ -связями. Каждая функция  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$  соответствует  $sp^2$ -гибридизации (тригональная гибридизация).

В качестве примера на рис. 6.24 изображена схема связей в этилене [40]. Из простой геометрической картины следует, что максимальное перекрывание орбиталей осуществляется в случае плоской структуры этой молекулы, в которой оба валентных угла между связями С—Н составляют  $120^\circ$ . Двойная связь в этилене образуется электронами орбиталей  $\varphi_1$  и  $\varphi_4$  и, следовательно, представляет совокупность  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Поскольку перекрывание  $\pi$ -орбиталей слабее, чем  $\sigma$ -орбиталей, в этилене двойная связь С=С прочнее одинарной меньше, чем в два раза. В молекуле ацетилена тройная связь образована одной  $\sigma$ - и двумя  $\pi$ -связями. Поэтому связь С≡С должна быть прочнее одинарной связи С—С меньше, чем в три раза. Экспериментальные значения энергий связей углерод — углерод равны



Не вдаваясь в детали расчета, можно представить схему применения основных принципов метода ВС для рассмотрения связей более сложных молекул. Учитывая свойства симметрии

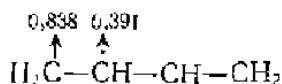
Представление о свободной валентности было сформулировано первоначально в рамках теории резонанса. В методе MO свободную валентность определяют как разность между максимальным порядком связи  $N_{\max}$  и действительным числом связей  $N_r$ , образованных атомом  $r$ :

$$F_r = N_{\max} - N_r. \quad (6.65)$$

Величина  $N_{\max}$  характеризует максимальную способность атома к образованию связей. Для атома углерода она принята равной 4,732 [39]. Существует ряд аргументов для обоснования разумности значения  $N_{\max}$ , однако свободная валентность является в основном относительной величиной. Большое число экспериментальных данных указывает на то, что приведенное выше значение  $N_{\max}$  вполне пригодно для всех классов углеводородов. Свободные валентности на молекулярных диаграммах указывают стрелками, направленными от рассматриваемых атомов. Цифры у этих стрелок представляют значения

$$F_r = 4,732 - N_r.$$

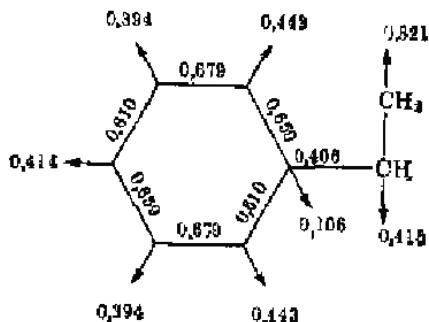
Так, атомы углерода в молекуле бутадиена имеют следующие свободные валентности [46]:



Для атомов углерода в молекуле бензола свободная валентность  $F_r$  равна 0,399 [44].

В молекуле бензола величина  $F_r$  имеет одинаковое значение для всех атомов углерода вследствие симметрии его конфигурации.

Ниже для примера показана полная молекулярная диаграмма молекулы стирола [45]:



Самую большую свободную валентность имеет атом углерода метиленовой группы. И действительно, это положение молекулы стирола в наибольшей степени подвержено присоединению радикалов.

## Индуктивные эффекты

Введение в молекулу с сопряженными углерод-углеродными связями гетероатома приводит к изменению электроотрицательностей соседних атомов углерода, если электроотрицательности нового атома и атомов системы существенно различны. Этот эффект называют индуктивным эффектом введенного атома. В теории MO электроотрицательность атома характеризуется энергией Кулоновского взаимодействия между электроном и атомным остовом. Поэтому кулоновский интеграл электрона атома  $i$  должен быть связан с величиной его электроотрицательности.

Например, при замещении атома углерода бензольного кольца атомом азота вводится более электроотрицательный атом, поэтому

$$\mathcal{I}(N) < \mathcal{I}(C).$$

Это приводит к тому, что кулоновские интегралы для атомов пиридинового кольца отличаются от соответствующих величин для молекулы бензола. Кулоновский интеграл атома азота выражается через кулоновский интеграл атома углерода:

$$\mathcal{I}(N) = \mathcal{I}(C) - \delta_N \mathcal{K}, \quad (6.66)$$

где  $\mathcal{I}(C)$  — кулоновский интеграл атома углерода,  $\mathcal{K}$  — обменный интеграл для молекулы бензола,  $\delta_N$  — параметр, учитывающий возмущение, вызываемое атомом азота.

Изменение электроотрицательности (кулоновского интеграла) соседних с азотом атомов  $C'$  определяется соотношением

$$\mathcal{I}(C') = \mathcal{I}(C) + \delta_{C'} \mathcal{K}, \quad (6.67)$$

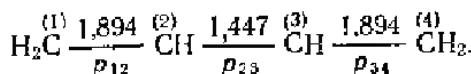
где  $\delta_{C'}$  — параметр, характеризующий индуктивное влияние атома  $N$  на соседние с ним атомы  $C'$ . Предполагается, что влияние атома  $N$  не распространяется на более удаленные от него атомы, т. е. индуктивный эффект не передается через две  $\sigma$ -связи.

К сожалению, мы не располагаем строгим методом определения параметров  $\delta_N$  и  $\delta_{C'}$ . Значения  $\delta_N$  обычно выбирают между 0,4 и 1, значения  $\delta_{C'}$  — между 0 и 0,3. Стандартный способ определения  $\delta_N$  и  $\delta_{C'}$  состоит в том, что для разных значений этих параметров вычисляют порядок связей, свободные валентности и  $\pi$ -электронную плотность, а затем выбирают те значения, которые лучше согласуются с экспериментальными данными [46].

## Поляризуемость

Понятие «поляризуемость» введено в квантовую химию для учета эффектов возмущения в сопряженных системах. Мы уже видели, что энергию молекулы с сопряженными связями можно

МО данной молекулы. Например, для бутадиена простые вычисления с использованием соответствующих коэффициентов (см. рис. 6.26) приводят к следующим значениям полных порядков  $\pi$ -связей:



На молекулярных диаграмах порядки связей обычно указывают цифрами между атомами.

Полный порядок связей в бутадиене, обусловленный  $\pi$ -электронами, очевидно, равен

$$\bar{p} = p_{12} + p_{23} + p_{34} = 2,236,$$

т. е. больше 2. Суммарная валентность (с учетом  $\sigma$ -связей) атомов углерода в положениях 2 и 3 бутадиена равна 4,341, что превышает классическое значение 4.

Указанные отклонения связаны с дополнительной энергией, приобретаемой молекулой за счет делокализации  $\pi$ -электронов. Энергия делокализации молекулы бутадиена, как было найдено выше, составляет 0,472  $\mathcal{K}$ . Эту энергию можно также записать через порядки связей, заменяя  $\lambda_{ik}$  соответствующими значениями  $p_{ik}$ . Таким образом, энергию основного состояния бутадиена можно выразить следующим образом:

$$E = 4\mathcal{K} + 2(p_{12} + p_{23} + p_{34})\mathcal{K}.$$

Разность между этой величиной и  $\pi$ -электронной энергией двух молекул этилена составляет

$$\Delta E = 0,472\mathcal{K} = 2\Delta\bar{p}\mathcal{K},$$

где  $\Delta\bar{p}$  — разность между полным порядком  $\pi$ -связей бутадиена и двух молекул этилена. В соответствии с (6.63)  $\Delta\bar{p} = -0,236$ , так что удвоенное значение  $2\Delta\bar{p}$  точно равно 0,472. Таким образом, увеличение полного порядка  $\pi$ -связей в бутадиене по сравнению с двумя молекулами этилена обусловлено делокализацией электронов. По этой причине валентность атома углерода в сопряженных системах обычно оказывается большей 4.

Аналогичные расчеты показывают, что  $\pi$ -связи в молекуле бензола эквивалентны, причем порядок связей C—C равен 1,667. Порядки связей, образуемых атомом углерода кольца, имеют значения

2 $\sigma$ — $\pi$ -связи	C—C	$2 \cdot 1,667$
1 $\sigma$ -связь	C—H	1,000
полная валентность, 4,334		

Выигрыш в порядке связи для шести атомов углерода составляет 2,004.

Из проведенного рассмотрения можно ожидать соответствия между порядком и длиной связи. Действительно, эмпирическое сопоставление экспериментально измеренных длин связей для различных сопряженных молекул и вычисленных по методу МО полных порядков  $\pi$ -связей оказалось весьма успешным. Впервые такая корреляция была исследована Коулсоном [39]. Корреляционная кривая Коулсона показана на рис. 6.29. Как и ожидалось, длина связи уменьшается с увеличением порядка связи. Точно так же при возрастании порядка связи

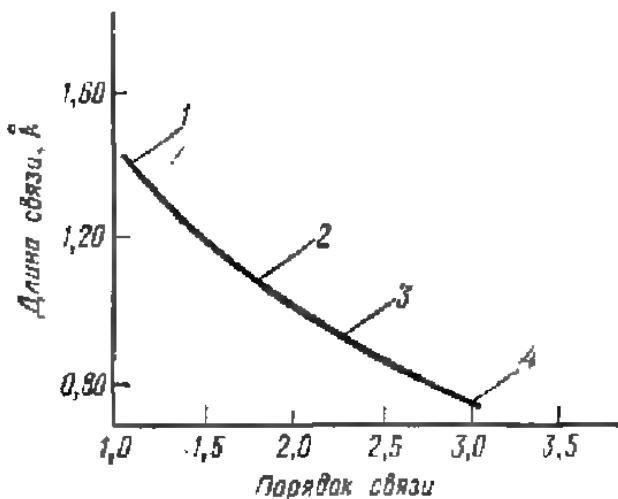


Рис. 6.29. Полуэмпирическая корреляция между порядком и длиной связи по Коулсону [39].  
1 — этан; 2 — бензол; 3 — этилен; 4 — ацетилен.

происходит увеличение силовых постоянных колебаний, измеренных методом ИК-спектроскопии. Указанная корреляция позволяет дать (на молекулярной основе) объяснение наблюдаемого в ИК-спектрах сдвига полос поглощения, отвечающих колебаниям групп  $C-C$ ,  $C=C$  и  $C\equiv C$ , о котором уже говорилось в разд. 6.1.

Рассмотренная эмпирическая корреляция, будучи очень приближенной, весьма полезна для оценки длин связей у разных молекул по величине порядков связей, вычисляемых методом МО. Изображенная на рис. 6.29 калибровочная кривая не является универсальной для всех молекул, поскольку связи имеют разную гибридизацию и характеризуются различным вкладом ионных структур.

### Свободная валентность

Согласно теории МО, полный порядок связей отдельных атомов может иметь разные значения. Соответственно этому и реакционная способность атомов углерода может быть разной.

необходимо чрезвычайно строгий подход. Следует отметить, что экспериментальные дипольные моменты, вычисляемые из диэлектрических измерений, микроволновых спектров (эффект Штарка) и ИК-спектров, могут быть статическими и динамическими. Статические дипольные моменты характеризуют распределение электронной плотности в невозмущенных молекулах и не связаны с колебаниями. Единственным способом их измерения является диэлектрический метод. Другие методы позволяют определить динамические дипольные моменты, обусловленные вращением и колебаниями молекул. Динамические дипольные моменты, например связей C—H, соответствующие разным состояниям гибридизации атома углерода и определяемые из анализа ИК-спектров, намного больше статических. При экспериментальном исследовании, однако, нельзя установить направление дипольных моментов. Поэтому существует довольно много возможностей для ориентаций моментов связи в сложных молекулах, отвечающих одному и тому же полному дипольному моменту.

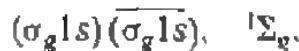
### Электронные спектры молекул

Энергии переходов между электронными состояниями молекул находятся в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Поэтому абсорбционная спектроскопия соответствующих областей спектра является основным методом исследования электронного строения молекул. Как обычно в спектроскопии, частоты полос поглощения определяют уровни энергии, а из интенсивности линий можно получить некоторую информацию о волновых функциях.

В теории MO орбитали возбужденных состояний молекулярных электронов строят из возбужденных атомных волновых функций. Молекулярные орбитали линейных молекул различают по величине полного момента относительно оси связи. Если величина этого момента равна нулю, орбиталь обозначают  $\Sigma$ , если момент равен единице, —  $\Pi$ , что аналогично  $s$ - и  $p$ -орбиталам в атоме. Свойства симметрии молекулярных орбиталей в случае двухатомных молекул указывают подстрочными индексами  $g$  и  $u$ , мультиплетность состояния — цифрой слева вверху у обозначения орбитали.

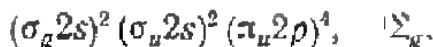
Например, запись  $^1\Sigma_g$  обозначает MO, симметричную относительно операции инверсии, имеющую мультиплетность 1 и равную нулю проекцию полного момента на ось. Состояние  $^3\Pi_u$  — триплетное и антисимметричное относительно операции инверсии; проекция полного момента на ось — в этом состоянии равна 1 (в единицах  $\hbar/2\pi$ ). Электронные конфигурации молекулярных состояний обозначают подобно атомным. В частности,

электронная конфигурация основного состояния молекулы водорода имеет вид



Эта запись означает, что на связывающей орбитали  $\sigma_g 1s$  находятся два спаренных электрона с противоположно направленными спинами (черта над символом орбитали указывает противоположный спин).

Электронную конфигурацию основного состояния молекулы азота записывают следующим образом:



В этой конфигурации два электрона занимают связывающую орбиталь  $\sigma_g 2s$ , два электрона — разрыхляющую орбиталь  $\sigma_u 2s$  и четыре других — связывающую орбиталь  $\pi_u 2p$ . Поскольку все электроны спарены, основное состояние является синглетным.

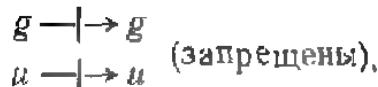
С помощью такой процедуры можно построить систему энергетических уровней двухатомных молекул, т. е. локализованных  $\sigma$ -связей. Кроме того, исследуя свойства симметрии Моментов перехода, сравнительно нетрудно установить правила отбора. Некоторые общие правила отбора приведены ниже [54].

1. Запрещены переходы между состояниями с разной мультиплетностью. Это правило справедливо для всех молекул. Данный запрет вытекает из анализа выражения для дипольного момента перехода между состояниями  $\Phi_i$  и  $\Phi_k$ :

$$\mu_{ik} = \int \Phi_i^* \hat{\mu} \Phi_k dY^* \left[ \int \alpha_i \beta_k dY^* + \int \beta_i \alpha_k dY^* \right],$$

где  $\hat{\mu}$  — оператор дипольного момента, который не зависит от спинов электронов;  $\alpha$  и  $\beta$  — спиновые функции. Поскольку спиновые функции ортогональны, второй интеграл отличен от нуля, если  $\alpha_i = \beta_k$ . Переходы между состояниями с разной мультиплетностью называют спин-запрещенными.

2. Запрещены переходы между состояниями с одинаковой симметрией:



Данный запрет является следствием того, что оператор дипольного момента антисимметричен. Интеграл  $\mu_{ik}$  отличен от нуля, если подынтегральное выражение — четная функция. Для этого необходимо, чтобы по крайней мере одно состояние было антисимметричным. Переходы между состояниями с одинаковой симметрией называют запрещенными по симметрии.

## Принцип Франка — Кондона

Молекулы, как отмечалось в разд. 6.1, имеют колебательные и вращательные уровни энергии. Следовательно, электронные переходы совершаются с одного из возможных колебательно-вращательных энергетических уровней на колебательно-вращательный уровень возбужденного состояния. При высоком разрешении в спектрах цебольших молекул можно обнаружить тонкую структуру, обусловленную такими переходами. Длины связей молекулы в возбужденном состоянии обыч но неодинаковы. Принцип Франка — Кондона [53] утверждает, что

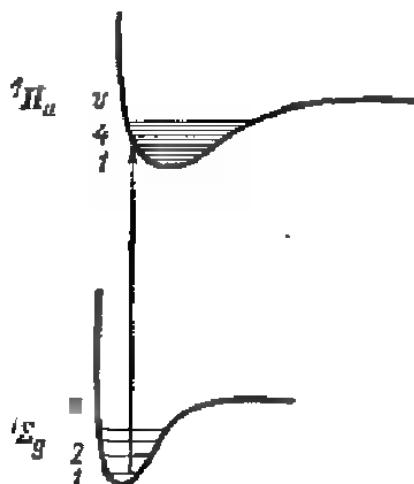


Рис. 6.30. Франк-кондоновские переходы.

электронные переходы происходят намного быстрее, чем движение ядер. Поэтому за время перехода на возбужденный колебательный уровень межатомные расстояния остаются с большой вероятностью такими же, как и в основном состоянии. Сказанное поясняет рис. 6.30.

Квантовохимическая формулировка принципа Франка — Кондона заключается в следующем. В предположении, что взаимодействие между электронным и колебательным движением слабое, полную волновую функцию можно записать в виде произведения

$$\Psi = \psi_e \psi_o,$$

где  $\psi_e$  и  $\psi_o$  — соответственно электронная и колебательная волновая функция. Момент перехода между состояниями  $i$  и  $k$  равен

$$\mu_{ik} = \langle \Psi_e^i \Psi_o^i | \hat{\mu}_e | \Psi_e^k \Psi_o^k \rangle + \langle \Psi_e^i \Psi_o^i | \hat{\mu}_n | \Psi_e^k \Psi_o^k \rangle,$$

где  $\hat{\mu}_e$  и  $\hat{\mu}_n$  — соответственно операторы электрического и ядерного дипольных моментов. Поскольку  $\mu_n$  зависит только от ядерных координат, а  $\psi_e$  — слабые функции межъядерного рас-

стояния, мы можем приблизительно переписать следующим образом:

$$\mu_{ik} = \langle \Psi_e^i | \hat{\mu}_e | \Psi_e^k \rangle \langle \Psi_v^l | \Psi_v^k \rangle + \langle \Psi_v^l | \hat{\mu}_v | \Psi_v^k \rangle \langle \Psi_e^i | \Psi_e^k \rangle.$$

Второй член этого выражения равен нулю, поскольку электронные волновые функции ортогональны. Величина  $\langle \Psi_v^l | \Psi_v^k \rangle$  — интеграл перекрывания между колебательными волновыми функциями  $\Psi_v^l$  и  $\Psi_v^k$ . Таким образом, момент этого перехода равен

$$\mu_{ik} = \mu_e^e \mathcal{P}_{ik}^e, \quad (6.82)$$

где  $\mu_e^e$  — электронный момент перехода и  $\mathcal{P}_{ik}^e$  — интеграл перекрывания между колебательными волновыми функциями. Интенсивность спектральных полос, следовательно, в значительной степени определяется колебательными характеристиками молекулы.

### Электронные переходы ■ молекулах с сопряженными связями

Рассматривая приближение Хюккеля, мы видели, что в молекулах с сопряженными связями образуются связывающие, разрыхляющие и несвязывающие  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронные орбитали. Общая схема энергетических уровней и переходов между ними

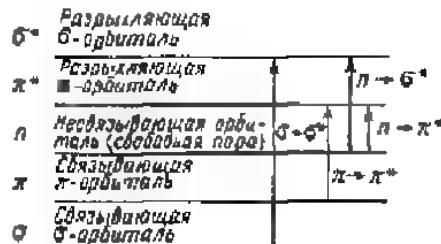
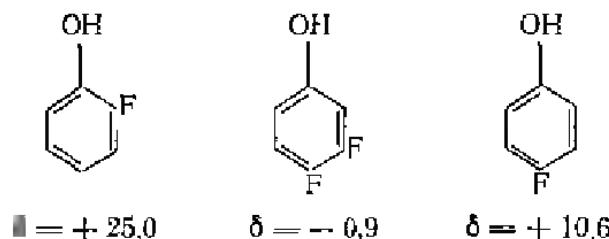


Рис. 6.31. Переходы между π-электронными уровнями энергии молекул с сопряженными связями.

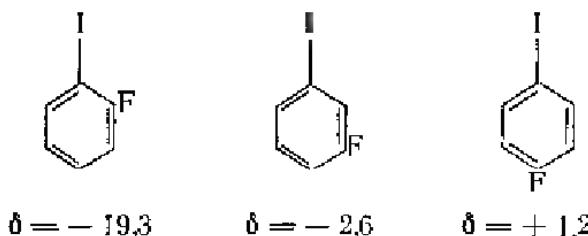
показана на рис. 6.31. Порядок расположения уровней обычно не отличается от изображенного здесь. Однако в молекулах с большим числом сопряженных связей высшая связывающая π-орбиталь может располагаться выше несвязывающей орбитали, которая локализована и поэтому не участвует ■ сопряжении.

Наибольшей энергии отвечают  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы. Соответствующие полосы поглощения у углеводородов находятся в дальней ультрафиолетовой области ( $< 2000 \text{ \AA}$ ). Полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов у ненасыщенных углеводородов расположены в ближней ультрафиолетовой и в видимой областях (2000—5000  $\text{\AA}$ ). Самая небольшая энергия необходима для возбуждения  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов. Такие переходы наблюдают, например, ■ спектрах гетероциклических соединений.

к незамещенным соединениям [58]:



Если заместителем является сильно электроотрицательный атом иода, химические сдвиги имеют значения



Анализ химических сдвигов, измеренных для набора заместителей, привел к установлению следующих эмпирических соотношений между химическим сдвигом атома фтора в монофторбензолах и индукционными и резонансными константами заместителей Гамметта [57]:

$$\begin{aligned}\delta_F (\text{meta}) &= -5,83 \sum_{k=1}^N \sigma_H^k (i) + 0,20, \\ \delta_F (\text{para}) &= -5,83 \sum_{k=1}^N \sigma_H^k (i) - 18,80 \sigma_H (r) + 0,20,\end{aligned}\quad (6.89)$$

где  $\sigma_H^k (i)$  — индуктивная константа Гамметта для  $k$ -го заместителя,  $\sigma_H (r)$  — резонансная константа Гамметта. При помощи соотношений (6.89) можно предсказать химические сдвиги для фторбензолов с точностью  $\pm 0,7$ .

### Спин-спиновое взаимодействие

Рассматривая реальный спектр ЯМР, например изображенный на рис. 6.38, б спектр этанола, можно обнаружить, что линии химического сдвига расщепляются на несколько компонент. Поскольку молекулы этанола можно подразделить в зависимости от окружения на метильные, метиленовые и гидроксильный, в спектре ЯМР можно ожидать появления соответствующих резонансных линий, что в действительности и наблюдалось при низком разрешении прибора (рис. 6.38, а). Однако при высоком разрешении линия метильных протонов расщеп-

ляется на три компоненты, а линия метиленовых протонов — на четыре компоненты. Величина этих расщеплений не зависит от резонансной частоты — напряженности магнитного поля в отличие от абсолютного химического сдвига, который пропорционален напряженности магнитного поля. Рассматриваемое, не зависящее от внешнего поля расщепление линий спектра ЯМР

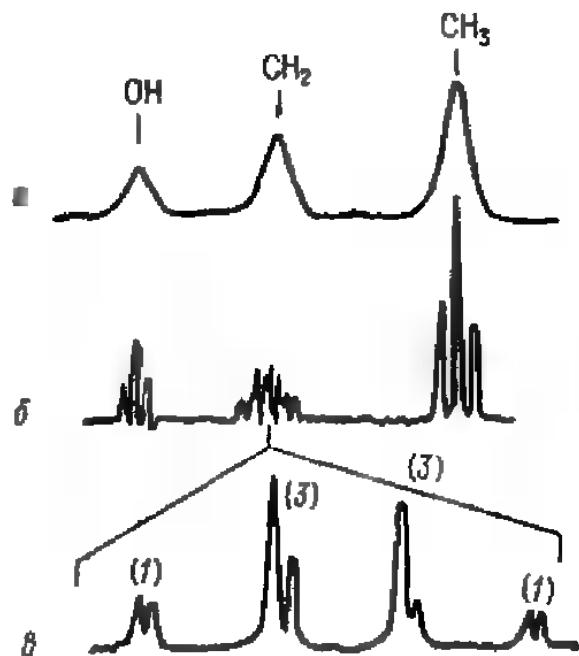


Рис. 6.38. Спектры ЯМР чистого этанола при низком разрешении (а), при высоком разрешении (б) и расщепление на протонах метиленовой группы (в).

называют спин-спиновым. Оно возникает вследствие возмущения спиновой системы, для которой в спектре наблюдают линию из-за взаимодействия с другой спиновой системой. Например, в молекуле этанола спиновая система протонов группы  $\text{CH}_3$  содержит три эквивалентных ядра, у каждого из которых спин равен  $1/2$ . Эта система взаимодействует с двумя спинами протонов метиленовой группы. Связь между обеими спиновыми системами молекулы осуществляется с участием электронов по механизму сверхтонкого взаимодействия. Следовательно, величина спин-спинового расщепления зависит от электронной структуры молекулы. Число компонент сверхтонкой структуры определяется числом взаимодействующих между собой эквивалентных спинов рассматриваемой системы. Согласно общему правилу, система из  $N$  эквивалентных и равных  $1/2$  спинов расщепляет линию другой спиновой системы на  $N + 1$  компонент при условии, что взаимодействие между ними является слабым. В случае молекулы этанола два метиленовых протона могли бы

отмечалось в разд. 6.4, вследствие индуктивных эффектов распределение  $\pi$ -электронной плотности в бензоле существенно изменяется при введении заместителей. Очевидно, что кольцевые токи в бензоле должны зависеть от электроотрицательности заместителя, что реально наблюдают в спектрах ЯМР. Значения химических сдвигов *ortho*-, *пара*- и *мета*-протонов, обусловленные введением некоторых заместителей с разной электроотрицательностью, приведены на рис. 6.37 [56] (в единицах  $\delta$  по

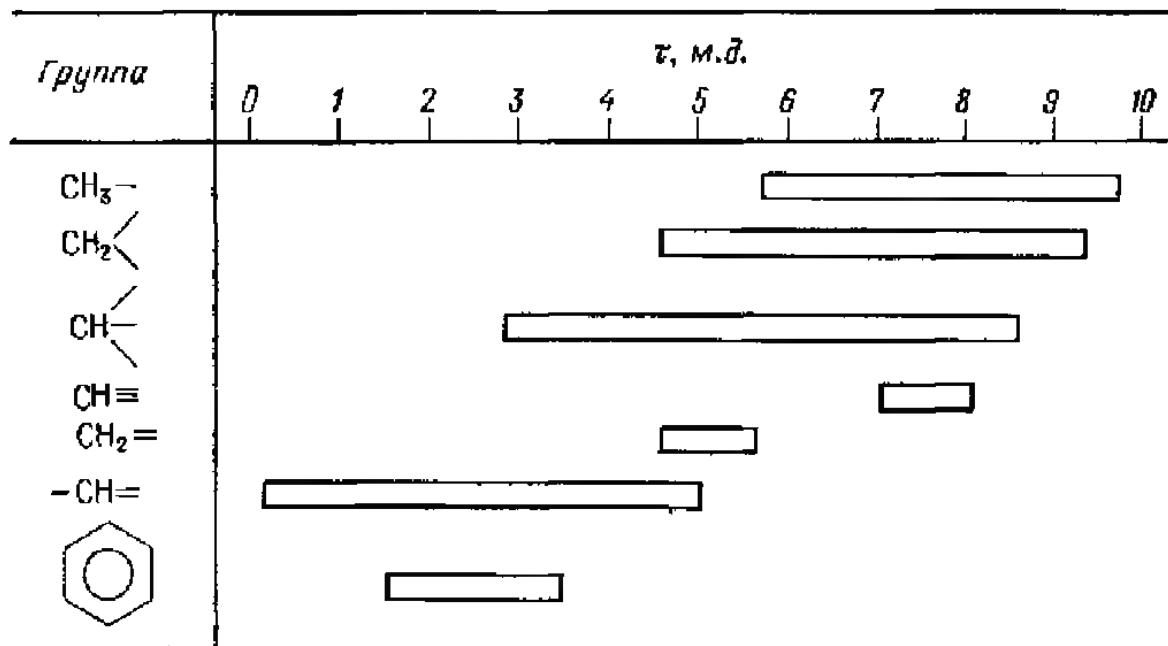


Рис. 6.36. Схема интервалов химических сдвигов протонов некоторых углеводородных групп.

отношению к чистому бензолу). Видно, что заместители с большой электроотрицательностью, такие, как  $\text{F}$ ,  $\text{NH}_2$ , приводят к положительному сдвигу, означающему ослабление кольцевых токов. Это вполне согласуется с результатами разд. 6.4, касающимся изменения распределения  $\pi$ -электронной плотности вследствие индуктивного эффекта заместителя. В соответствии с выражением (6.67) при замещении происходит изменение кулоновского интеграла  $\pi$ -электронов кольца на величину  $\delta\chi$ . Если при этом плотности заряда на атомах кольца возрастают (электронодонорные заместители), кольцевые токи увеличиваются, так что в спектре наблюдается отрицательный химический сдвиг (см. рис. 6.35, б). Если плотность заряда на кольце уменьшается (электроноакцепторные заместители), кольцевые токи ослабляются; поэтому соответствующий химический сдвиг положителен.

Рассмотренный эффект еще отчетливее проявляется в случае химического сдвига атома фтора во фторбензолах, по-

скольку он значительно превышает химический сдвиг протона. Химические сдвиги фтора в замещенных монофторбензолах.

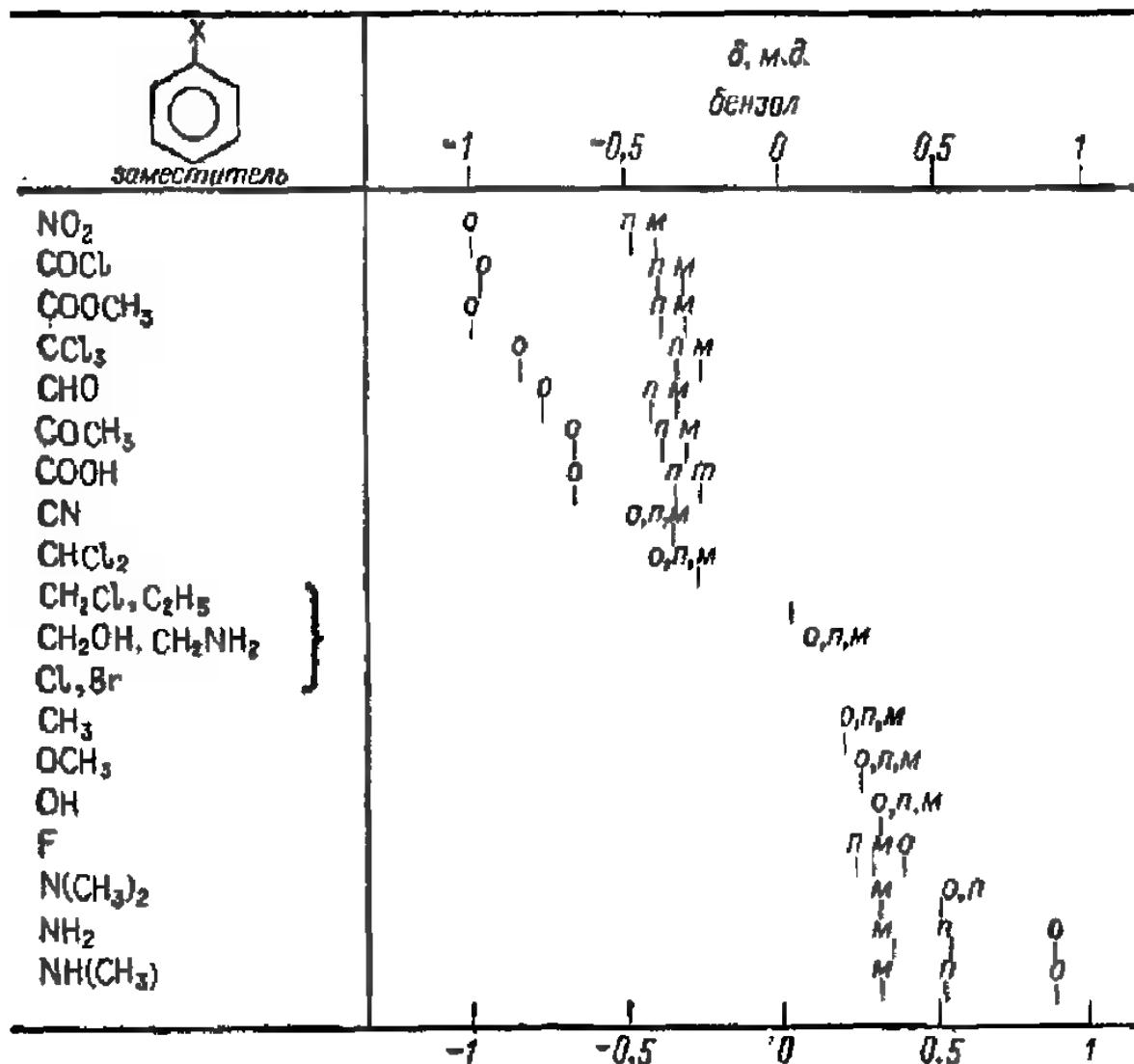


Рис. 6.37. Химические сдвиги ЯМР в монозамещенных бензолах.

в частности, обнаруживают хорошую корреляцию с  $\sigma$ -константами Гамметта.  $\sigma$ -Константу Гамметта определяют как величину, равную

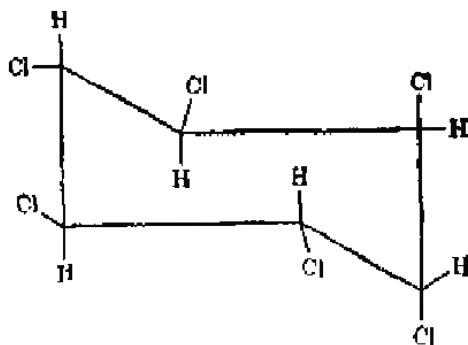
$$\sigma_H = \ln K_i - \ln K_i^0, \quad (6.88)$$

где  $K_i$  и  $K_i^0$  — соответственно константы ионизации замещенного и незамещенного соединений. Заместители с высокой электроотрицательностью характеризуются большими значениями  $\sigma$ -констант Гамметта.

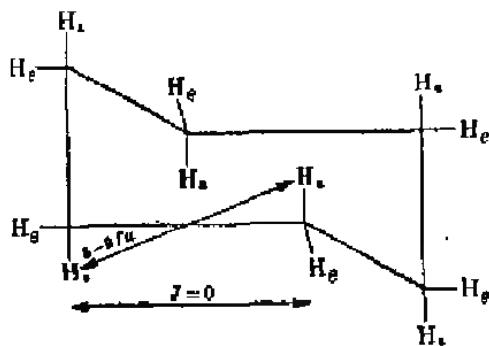
При введении в молекулу фторбензола группы  $\text{OH}$  наблюдают следующие химические сдвиги фтора по отношению

диамагнитно анизотропны. Этот эффект действительно наблюдается в спектрах ЯМР, что делает метод ЯМР очень эффективным способом стереохимического анализа [64].

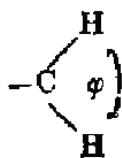
В качестве примера на рис. 6.44 показаны химические сдвиги для разных стереоизомеров гексахлорциклогексана [65], обозначенные условно  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$ . Приведенные значения измерены по отношению к чистому циклогексану. Символы химических сдвигов снабжены индексами  $a$  и  $e$  соответственно аксиальным и экваториальным протонам. В частности, для  $\alpha$ -изомера (конфигурация «кресло») сдвиг между линиями аксиального и экваториального протонов, как показано на рис. 6.44, составляет  $\delta_{ae} = 0,4$ .



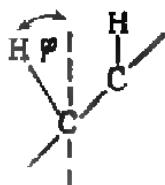
Стереохимия молекул оказывается также на величине постоянных спин-спинового взаимодействия. Например, постоянные спин-спинового взаимодействия между аксиальными протонами для производных циклогексана равны 8–9 Гц, а между экваториальными — близки к нулю.



Постоянная спин-спинового взаимодействия обычно зависит от величины валентного угла. Такие зависимости для групп



и



изображены на рис. 6.45. Из приведенных графиков видно, что спин-спиновое взаимодействие между вицинальными протонами уменьшается с увеличением валентного угла, причем для углов больше  $120^\circ$  оно равно нулю.

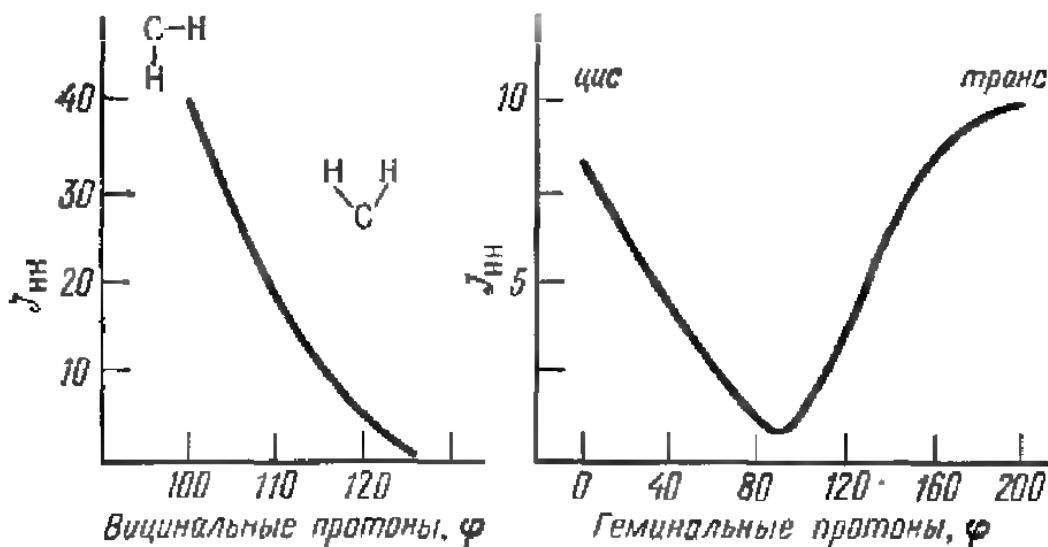
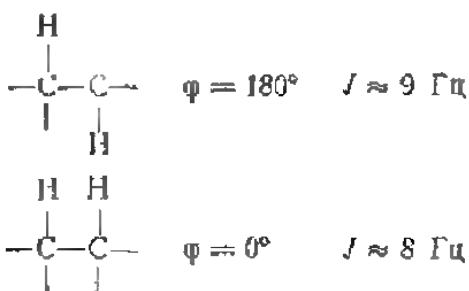


Рис. 6.45. Угловая зависимость постоянных спин-спинового взаимодействия между вицинальными и геминальными протонами.

Между геминальными протонами спин-спиновое взаимодействие максимально, когда они находятся в *транс*- и *цис*-положениях и компланарны:



В промежуточных конфигурациях, когда одна из связей  $\text{C}-\text{H}$  выходит из плоскости  $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ , вращаясь вокруг оси  $\text{C}-\text{C}$ , спин-спиновое взаимодействие ослабляется, достигая минимального значения (близкого к нулю) при  $\phi = 90^\circ$ .

обнаружить нельзя из-за ее значительного уширения, вызванного сильным взаимодействием спина протона с ядром  $^{14}\text{N}$ , которое обладает довольно большим квадрупольным моментом. После подавления спин-спинового взаимодействия в левой части спектра появляется линия протонного магнитного резонанса от протона, связанного с N (рис. 6.42). Подавление спин-спинового взаимодействия называют также шумовой развязкой спинов; ее применяют, когда необходимо измерить резонанс спени-

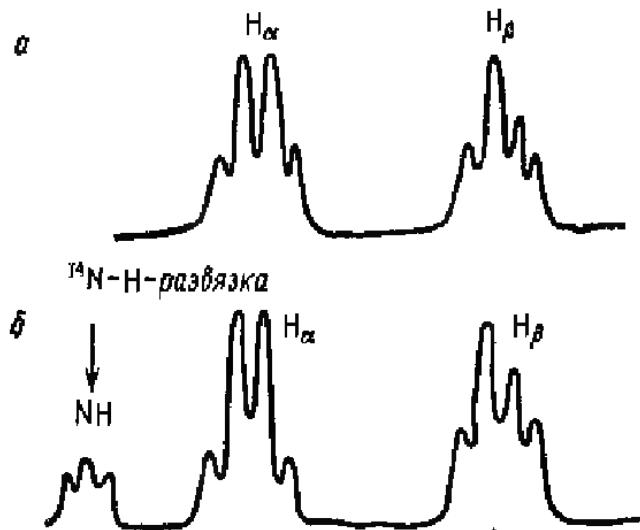


Рис. 6.42. Подавление спин-спинового взаимодействия в спектре протонного резонанса пиррола.

фических ядер — присутствии других ядер, обладающих магнитным моментом. Шумовая развязка спинов очень важна при изучении резонанса на ядрах  $^{13}\text{C}$  в соединениях, содержащих протоны. Путем подавления спин-спинового взаимодействия протонов с использованием дополнительных радиочастотных полей удается значительно увеличить отношение сигнал/шум для ядер  $^{13}\text{C}$ .

### Магнитная анизотропия молекул

Если распределение электронной плотности не обладает сферической симметрией, наведенный магнитный момент молекулы обычно зависит от направления внешнего поля. Иначе говоря, диамагнитный момент, индуцированный поляризующим полем  $\mathcal{H}_0$ , в общем случае является тензором.

Молекулы с аксиальной симметрией характеризуются двумя магнитными моментами

$$\begin{aligned} \mu_{\parallel} &= \chi_{\parallel} \mathcal{H}_0, \\ \mu_{\perp} &= \chi_{\perp} \mathcal{H}_0, \end{aligned} \tag{6.95}$$

где  $\mu_{\parallel}$  и  $\mu_{\perp}$  — диамагнитные дипольные моменты, соответствующие параллельной и перпендикулярной ориентациям поля  $\mathcal{H}_0$  относительно оси молекулы,  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  — диамагнитные восприимчивости.

Поскольку в растворе все ориентации молекулы равновероятны, среднее локальное поле, создаваемое диамагнитными токами на расстоянии  $r$ , равно

$$\langle \mathcal{H}_l \rangle = \frac{(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \mathcal{H}_0 (3 \cos^2 \alpha - 1)}{3r^3}, \quad (6.96)$$

где  $\alpha$  — угол с осью молекулы (как показано на рис. 6.43)

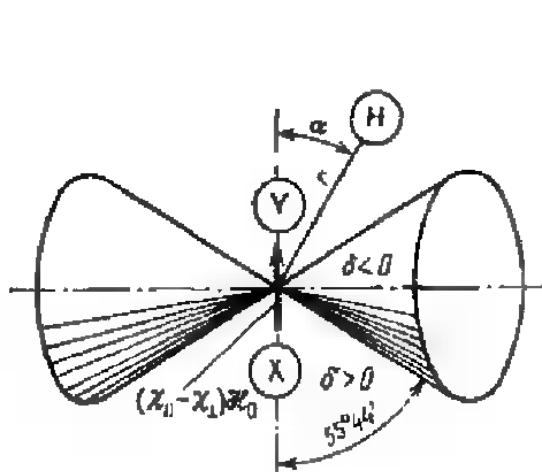


Рис. 6.43. Пространственная анизотропия диамагнитного экранирования.

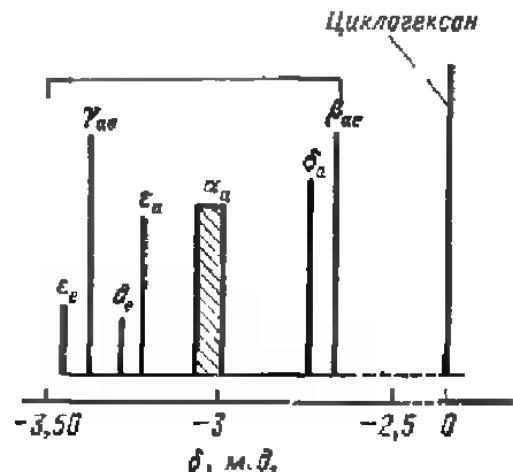


Рис. 6.44. Химические сдвиги протонного резонанса в различных стереоизомерах гексахлорциклогексана.

Фактор  $3 \cos^2 \alpha - 1$  возникает при усреднении с классической функцией распределения среднего дипольного момента

$$\langle \mu \rangle = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \mathcal{H}_0. \quad (6.97)$$

Следовательно, напряженность локального поля, создаваемого такой аксиально-симметричной группой, зависит от величины ее диамагнитной анизотропии ( $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ ), которая в свою очередь определяется симметрией электронного распределения, и от направления по отношению к данной группе.

Если  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} > 0$ , диамагнитное экранирование положительно при положительном значении стерического фактора  $3 \cos^2 \alpha - 1$  и отрицательно при его отрицательном значении.

Соответствующие области положительных и отрицательных значений химических сдвигов указаны на рис. 6.43. Данное обстоятельство означает, что стереоизомеры должны иметь различные химические сдвиги при условии, что их основные группы

и наблюдается (см. рис. 6.40). Интенсивность линии определяют как величину, равную

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} g(v - v_0) dv, \quad (6.98)$$

где  $v_0$  — резонансная частота,  $g(v - v_0)$  — функция формы гауссовой линии,  $v$  — частота.

Интеграл (6.98) можно вычислять графически или при помощи электронного интегрирующего устройства. Большинство

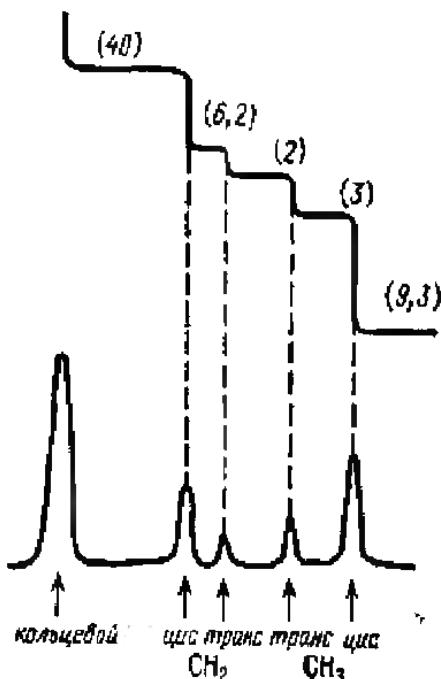
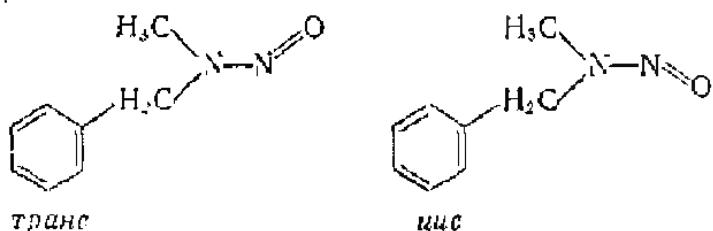


Рис. 6.49. Спектр протонного резонанса бензилнитрозамина и его интегральная кривая.

ЯМР-спектрометров снабжено электронным интегратором, причем прибор записывает интегральные кривые одновременно со спектром. В качестве примера на рис. 6.49 показан спектр протонного резонанса бензилнитрозамина, полученный для смеси двух изомеров [69].



Линии, соответствующие протонам группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  каждого из изомеров, хорошо разделены. С помощью интегральной

кривой нетрудно определить соотношение обоих изомеров в смеси, которое при комнатной температуре составляет 3,1:1. Уровни на интегральной кривой прямо пропорциональны интенсивностям линий соответствующих групп. Числа на рисунке обозначают эти относительные интенсивности. Из рисунка можно видеть, что отношение интенсивностей линий, отвечающих группам  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  двух изомеров, равно тому же относительному значению 3,1, которое представляет относительную концентрацию цис- и транс-изомеров.

Применяя этот простой метод, можно сравнительно легко анализировать смеси или определять содержание примесей. Менее пригоден метод ЯМР для микронализации, поскольку его чувствительность довольно низкая (0,001 л/моль протонов).

Метод ЯМР используют для изучения кинетики, анализируя продукты в процессе реакции. Он также находит широкое применение для исследования водородной связи, химического обмена и сопутствующих процессов. Кроме того, с помощью метода ЯМР можно изучать такие физико-химические явления, как адсорбция, молекулярное вращение, внутренние вращения и т. д. Примеры таких применений метода ЯМР можно найти в специальной литературе в конце этой главы.

### Квантовохимическая интерпретация параметров спектров ЯМР

До сих пор основные параметры молекул, определяемые из спектров ЯМР высокого разрешения, — химические сдвиги и постоянные спин-спинового взаимодействия — рассматривались на основе полуклассических представлений. Для сопоставления теории и эксперимента было бы желательно интерпретировать данные параметры в рамках квантовой теории. Это помогло бы нам глубже разобраться в электронной структуре молекул и физической природе взаимодействий. Квантовомеханические вычисления параметров спектров ЯМР очень сложные. Используемые здесь подходы изложены в книге Мемори [70].

В основе квантовомеханической интерпретации химических сдвигов лежит рассмотрение электронных токов в молекуле, индуцируемых внешним магнитным полем. Поскольку распределение электронной плотности в молекуле обычно не обладает сферической симметрией, постоянная экранирования является тензором

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (6.99)$$

Путем перехода в соответствующей системе координат тензор  $\sigma$  можно диагонализовать. Для молекул в растворе экранирование усредняется, и средняя постоянная экранирования равна

$$\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}). \quad (6.100)$$

Для вычисления компонент тензора  $\sigma$  необходимо решить уравнение Шредингера для электронов во внешнем магнитном поле, используя теорию возмущений. Оператор Гамильтона частицы в магнитном поле содержит вектор-потенциал поля

$$\mathcal{A} = \frac{1}{3} (\mathcal{H}_0 \times \mathbf{r}) + r^{-3} (\mu_l \times \mathbf{r}), \quad (6.101)$$

где  $\mathcal{H}_0$  — напряженность внешнего поля,  $\mu_l$  — дипольный момент ядра. При наличии внешнего поля, характеризуемого вектор-потенциалом  $\mathcal{A}$ , полный гамильтониан молекулы принимает вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e\mathcal{H}}{imc} \sum_k \mathcal{A}_k \nabla_k + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_k \mathcal{A}_k^2, \quad (6.102)$$

где  $\hat{H}_0$  — гамильтониан молекулы в отсутствие поля.

Исходя из гамильтониана (6.102) и применив теорию возмущений, можно вычислить тензор  $\sigma$ . Расчеты, однако, являются очень сложными [71]. Поэтому для полуколичественного анализа обычно используют упрощенный подход. Продемонстрируем такой подход на примере молекулы бензола. В бензоле плотность л-электронов распределена по кольцу с радиусом  $R$ . Внешнее магнитное поле  $\mathcal{H}_0$  индуцирует в этой молекуле ток, который можно определить классически с помощью теоремы о ларморовой прецессии. Наведенный ток, обусловленный движением в поле  $\mathcal{H}_0$  каждого заряда  $e$  с массой  $m$ , равен  $-(e^2/4\pi m c) \mathcal{H}_0$ . Шесть л-электронов создают ток

$$I = \frac{e\pi}{2mi} \sum_{l=1}^6 (\Psi_l^* \nabla \Psi_l - \Psi_l \nabla \Psi_l^*) = \frac{3e^2}{2mc} \mathcal{H}_0, \quad (6.103)$$

где  $\Psi_l$  — молекулярная орбиталь л-электронов. Ток  $I$ , циркулирующий по кольцу, которое охватывает площадь  $\pi R^2$ , приводит к возникновению магнитного поля диполя. Соответствующий индуцированный магнитный дипольный момент равен

$$\mu = \frac{I\pi R^2}{c} = -\frac{3e^2}{2mc^2} R^2 \mathcal{H}_0. \quad (6.104)$$

Таким образом, локальное магнитное поле (в дипольном приближении) на кольцевых протонах можно записать ■ виде

$$\mathcal{H}' = \frac{3e^2 R^2}{2mc^2} \frac{1}{r^2}, \quad (6.105)$$

где  $r$  — расстояние от центра кольца до протона.

Нетрудно показать, исходя из свойств симметрии, что в плоских кольцевых молекулах вклад в наведенное магнитное поле, обусловленный компонентой внешнего поля, лежащей в плоскости кольца, равен нулю. Поэтому компоненты тензора экранирования ■ таких системах равны

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = 0, \\ \frac{1}{3} \sigma_{zz} &= -\frac{e^2 R^2}{2mc^2} \frac{1}{r^3}. \end{aligned} \quad (6.106)$$

В проведенных выше оценках предполагалось, что индуцированный магнитный дипольный момент можно рассматривать как точечный магнитный диполь, находящийся на расстоянии  $r$ .

Кольцевые токи ■ ароматических молекулах и связанные с ними эффекты неоднократно исследовались в рамках квантовомеханических подходов. Соответствующие расчеты трудоемки, особенно в случае сложных неплоских молекул.

Взаимодействие между спинами ядер с неодинаковым электронным окружением можно интерпретировать на основе представления о контактном взаимодействии Ферми, рассмотренном в гл. 3. Приводящее к расщеплению лиций спектра ЯМР спин-спиновое взаимодействие осуществляется с участием электропов молекулы. Один спин возмущает другой путем взаимодействия с электронным облаком. Гамiltonиан ферми-взаимодействия между спинами электронов  $S_i$  и ядер  $I_k$  имеет вид

$$\hat{H}_F = \frac{8\pi\hbar^2}{3} \sum_i \sum_k \gamma_i \gamma_k \hat{S}_i \hat{I}_k \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k), \quad (6.107)$$

где  $\gamma_i$ ,  $\gamma_k$  — гиромагнитное отношение для соответственно электронов и ядер,  $\hat{S}_i$  и  $\hat{I}_k$  — операторы спинов электронов и ядер.

Взаимодействие между спинами ядер  $k$  и  $k'$ , осуществляемое с участием электронов в результате контактного взаимодействия Ферми, можно учесть, используя теорию возмущений. Показано, что вклад других взаимодействий преибражимо мал. Расчет приводит к следующему приближенному выражению для постоянной спин-спинового взаимодействия:

$$I_{kk'} \approx 400 \sum_i \lambda_{ki} \lambda_{k'i}, \quad (6.108)$$

Таблица 6.4

Сравнение эффективных зарядов, вычислительных при помощи анализа заселенности по Малликеву [77] и методом функции числа электронов Пулицера и Харриса [78] (для сравнения приведены значения электроотрицательностей по Полингу)

Молекула		Метод Пулицера и Харриса	Метод Малькена	Электроотри- цательность по Полингу
Ацетилен $\text{H}_3\text{C}\equiv\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{H}_2$	+0,14	+0,22	2,1
	$\text{C}_1$	-0,14	-0,22	2,5
	$\text{C}_2$	-0,14	+0,22	
	$\text{H}_2$	0,14	-0,22	
Фторацетилен $\text{H}-\text{C}_2\equiv\text{C}_2-\text{F}$	$\text{H}$	+0,15	+0,25	2,1
	$\text{C}_1$	-0,19	-0,17	2,5
	$\text{C}_2$	+0,19	+0,22	
	$\text{F}$	-0,05	-0,31	4,0

для метильного и мстиленового углерода, причем соответствующий химический сдвиг (в этаноле) равен 1,4 эВ [79]. На химический сдвиг влияет введение заместителей ( $\text{Cl}$  и  $\text{CF}_3$ ), которые смещают соответствующий дублет в спектре — сторону более высокой энергии, одновременно увеличивая величину расщепления. В области больших энергий появляются, кроме того, пики, отвечающие 1s-электронам атомов углерода групп  $\text{COO}$  и  $\text{CF}_3$ . Значения энергий связи 1s-электрона в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CF}_4$  также приведены на рисунке. Для сравнения указаны энергии связи внутренних электронов в свободных атомах.

Величины химического сдвига в рентгеновских спектрах, как отмечалось в гл. 2, симметричны значениям эффективного заряда соответствующих атомов углерода, т. е. электроотрицательностям заместителя. Пример такой зависимости был продемонстрирован ранее на рис. 2.31, на котором изображена корреляция между измеренными химическими сдвигами ряда галогенметалов и электроотрицательностями заместителей. Подобная корреляция обнаружена для многих других углеводородов, содержащих атом углерода в состояниях  $sp$ -,  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизации. Анализ полученных экспериментальных данных приводит к следующему полуматематическому соотношению между химическими сдвигами энергии связи 1s-электрона атома углерода и соответствующими эффективными зарядами атомов [80]

$$\Delta E_i = 23,5q_i + V_i + 0,22, \quad (6.118)$$

где  $q_i$  — эффективный заряд на  $i$ -м атоме углерода,  $V_i$  — эффективный потенциал атома  $i$ . Значения постоянных в (6.118)

определенены из экспериментальных данных. Соотношение (6.118) получено и теоретически в рамках метода Хартри—Фока [80]. Эмпирические корреляционные графики между энергиами связи  $1s$ -электронов атомов азота и углерода и величинами эффективных зарядов приведены на рис. 6.52. Заштрихованная площадь на графиках характеризует разброс экспериментальных данных. Более подробно с такими данными можно познакомиться по книге Зигбана и др. [80].

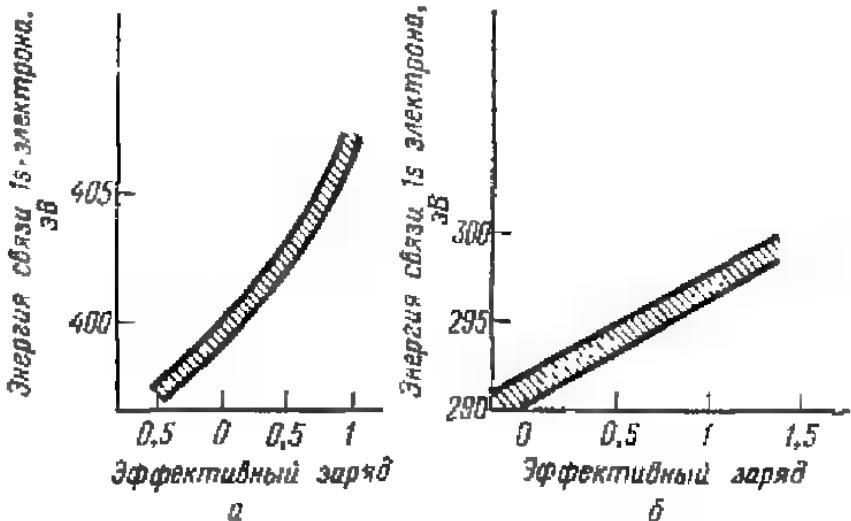


Рис. 6.52. Корреляция между энергиями связи  $1s$ -электрона и эффективными зарядами в атомах азота (а) и углерода (б).

вацная площадь на графиках характеризует разброс экспериментальных данных. Более подробно с такими данными можно познакомиться по книге Зигбана и др. [80].

### Измерение дипольных моментов молекул

Наряду с рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией определение дипольных моментов является другим важным источником информации о распределении заряда в молекулах. Соответствующие примеры уже рассматривались в разд. 6.4. Дипольные моменты молекул и распределение заряда  $\rho(r)$  тесно связаны между собой; по определению дипольный момент  $\mu$  равен  $\mu = \int \rho(r)r d\mathcal{Y}$ . Расчеты распределения заряда можно проконтролировать, сравнивая вычисленные и измеренные значения дипольных моментов.

Согласно эмпирическому правилу, подтвержденному на большом числе примеров, полный дипольный момент молекулы можно с хорошей точностью выразить через моменты связей. Экспериментально установлено, что моменты связей не очень сильно зависят от окружения. Влияние соседей можно учесть, рассматривая создаваемый ими индуктивный эффект. Конечно, данный подход является качественным (или полукачественным), однако он широко используется в органической химии.

Более общую методику вычисления электронного заряда атома предложили Пулицер и Харрис [78], которые исходили из реальной функции распределения электронной плотности

$$\rho(r) = \langle \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) | \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \rangle.$$

Электронный заряд у атома  $r$ , согласно Пулицеру и Харрису, равен интегралу

$$q(r) = \int_{\mathcal{V}_r} \rho(r) dr \quad (6.116)$$

по области пространства  $\mathcal{V}_r$ , прилежащей атому  $r$ . Размер этой области выбирают таким, чтобы в предельном случае отсутствия межатомных взаимодействий результирующий электронный заряд рассматриваемого атома совпадал бы с зарядом свободного атома.

Для практических расчетов вводится функция числа электронов

$$G(z) = \int_0^z dz \int_0^\infty R dR \int_0^{2\pi} \rho(R, z, \varphi) d\varphi, \quad (6.117)$$

где  $\rho(R, z, \varphi)$  — электронная плотность, записанная в полярных координатах; ось  $z$  направлена по оси симметрии молекулы. Функцию  $G(z)$  вычисляют для молекулы и для совокупности атомов молекулы без учета взаимодействия между ними. Ее величина представляет число электронов в интервале от  $-\infty$  до  $z$ . Поэтому, сравнивая функцию  $G(z)$  для системы независимо действующих атомов и для молекулы, можно определить пределы интегрирования  $z_1 \dots z_n$  для каждого из атомов.

Графики функции  $G(z)$  молекул ацетилена  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  и фторацетилена  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F}$  изображены на рис. 6.50. Пределы интегрирования, найденные для каждого из атомов, указаны вертикальными штриховыми линиями. Кроме того, на этом рисунке приведены вычисленные при помощи модифицированного метода ССП Хартри значения эффективных зарядов атомов. Физически очевидно, что  $G(z)$  представляет функцию распределения вероятности.

Значения эффективных зарядов атомов для ацетилена и фторацетилена, рассчитанные по Пулицеру и Харрису и при помощи анализа заселенности по Малликену, представлены в табл. 6.4 вместе с величинами соответствующих электроотрицательностей по Полингу. Из данных табл. 6.4 видно, что введение фтора в молекулу ацетилена по-разному сказывается на значениях зарядов атомов, полученных обеими методами. Расчет по Малликену приводит к более отрицательному значению заряда на атоме фтора, чем метод, использующий функции числа

электронов. Меньший отрицательный заряд на фторе подтверждается также тем, что энергии внутреннего 1s-электрона атома фтора, находящегося в молекуле HCCF и в свободном состоянии, близки между собой и равны соответственно 26,380 и 26,383 а. е. В то же время у отрицательного и положительного

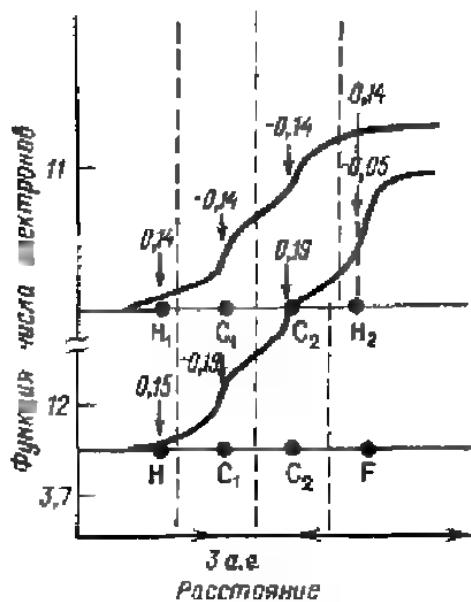


Рис. 6.50 График функции числа электронов для ацетида и монофторо-ацитилена [78].

ионов фтора соответствующие значения составляют 25,829 и 27,141 а. е.

Наиболее непосредственный способ измерения плотности спаренного электрона, основанный на определении химического сдвига энергии связи (потенциала ионизации). — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (гл. 2). Энергии электронов, занимающих внутренние атомные орбитали, очевидно, зависят от эффективного заряда атома, поскольку потенциал, в котором находятся электроны, является функцией результирующей плотности заряда. Влияние химического окружения на энергию связи 1s-электрона атома углерода демонстрирует рис. 6.51 на примере спектров молекул этилового спирта CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, этилфтороacetата CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> и этилхлорформиата CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Cl. Энергия связи 1s-электрона неодинакова

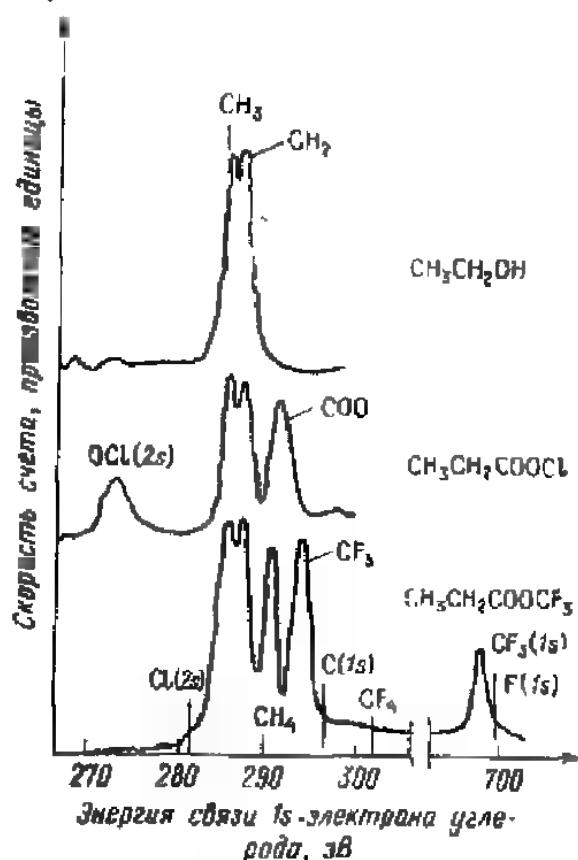


Рис. 6.51. Влияние химического окружения на рентгеновские фотоэлектронные спектры углерода.

49. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. В. Метод квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, М., 1962.
50. Bible R. H., Interpretation of NMR Spectra, Plenum Press, New York, 1955.
51. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, «Мир», 1969, т. 2.
52. Hanna M. W., Quantum Mechanics in Chemistry, Benjamin, New York, 1965.
53. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967.
54. Miller G. J., (ed.), Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy, Heyden, London, 1965.
55. Phillips L. F., Basic Quantum Chemistry, Wiley, New York, 1965.
56. Preuss H. W., Quantenchemie für Chemiker, Verlag Chemie, Weinheim, 1966.
57. Salem L., The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems. Benjamin, New York, 1966.
58. Слоним И. А., Любимов А. Н., ЯМР полимеров, «Химия», М., 1966.
59. Longuet-Higgins H. C., Quantum Theory of Atoms, Molecules and Solid State, Academic Press, New York, 1966.
60. Derkach J., Absorptionsspektralanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet, Akademische Verlagsg., Frankfurt/Main, 1967.
61. Szymanski H. A. (ed.), Raman Spectroscopy, Pergamon, New York, 1967.
62. Минкин В. Л., Осипов Д. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии, «Химия», М., 1968.
63. Smith J. W., Electric Dipole Moments, Butterworths, London, 1955.
64. Быков Г. Б., Электронные заряды связей в органической химии, Изд-во АН СССР, М., 1960.
65. Бацанов С. С., Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд-во АН СССР, Новосибирск, 1962.
66. Fukui K., Molecular Orbitals in Physics, Chemistry and Biology, Academic Press, New York, 1964.

## Г л а в а 7

# СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

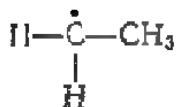
Свободные радикалы имеют исключительно важное значение в химии. Эти частицы образуются на промежуточных стадиях процессов электролиза, фотолиза, радиолиза и даже при механическом разрушении твердых веществ. Оказалось, что свободные радикалы играют основную роль во многих важных биохимических процессах.

Строение свободных радикалов нельзя объяснить в рамках классического подхода, основанного на планетарной модели атома Бора. Благодаря быстрому развитию за последние два десятилетия метода электронного спинового резонанса (см. гл. 3) получено огромное число данных о физических свойствах радикалов, которые можно интерпретировать лишь при помощи квантовой химии.

В этой главе обсуждаются теоретические и экспериментальные вопросы строения свободных радикалов на основе методов молекулярных орбиталей (МО) и валентных связей (ВС). Здесь изложены принципы применения электронного спинового резонанса (ЭСР) для определения строения разных радикалов и принципы анализа спектров ЭСР. В качестве примеров подробно рассматриваются различные типы радикалов.

## 7.1. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Свободными радикалами называют молекулы или фрагменты, у которых химическая связь заменена неспаренным электроном. При записи химической формулы соответствующее место в такой молекуле обозначают точкой. Например, при отщеплении атома водорода в процессе радиолиза жидкого этана образуется этильный радикал



Анализ спектров ЭСР показывает, что неспаренный электрон, образующийся при разрыве одной из связей углерода, делокализован по всей молекуле, причем его плотность у метильных протонов даже выше, чем у  $\alpha$ -протона. Поэтому применяемый в структурных формулах символ неспаренного электрона не означает, что неспаренный электрон локализован в данном месте, а лишь помечает тот атом, где плотность вероятности этого электрона обычно наибольшая. Из спектров ЭСР следует, что неспаренный электрон в свободных радикалах делокализован по значительной части молекулы. В алифатических радикалах область делокализации распространяется на 6—8 связей С—С, в сопряженных системах — обычно на всю молекулу. В твердых телах область делокализации может иметь даже макроскопические размеры.

Стремление неспаренного электрона к делокализации можно объяснить в рамках теории МО. Действительно, электроны в молекуле, как указывалось в гл. 6, не принадлежат конкретным атомам. Они занимают молекулярные орбитали, которые лишь для удобства строят в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Поэтому установленный экспериментально факт контактного взаимодействия неспаренного электрона со многими ядрами молекулы полностью согласуется с этой точкой зрения.

Поскольку электроны в молекуле взаимодействуют между собой, неспаренный электрон нельзя рассматривать изолированно, в отрыве от других (спаренных) электронов молекулы. Это означает, что при построении МО неспаренного электрона радикала необходимо — принципе учитывать и все другие электроны. Решение такой задачи потребовало бы рассмотрения слишком большого числа электронов. Поэтому обычно в молекуле выделяют небольшой фрагмент, а влияние окружения учитывают по теории возмущений.

### Общий вид гамильтониана свободного радикала

Стандартную процедуру вычисления энергетических уровней стационарных состояний электрона и вероятностей переходов, описанную в гл. 6, можно непосредственно применить к свободным радикалам. Полный гамильтониан свободного радикала можно построить, рассматривая различные взаимодействия неспаренного электрона с другими электронами и ядрами. Поскольку на неспаренный электрон действует внутреннее электрическое поле молекулы или кристалла (кристаллическое поле), а в ЭСР экспериментах еще и сильное магнитное внешнее поле, необходимо принимать во внимание также взаимодействия с указанными полями. Полный электронный гамильтониан

ниан, включающий эти важные взаимодействия, имеет вид [1]

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_S + \hat{H}_{SI} + \hat{H}_Q. \quad (7.1)$$

Здесь  $\hat{H}_S$  — так называемый спиновый гамильтониан (спин гамильтониан), который включает кинетическую энергию электрона, энергию кулоновских взаимодействий, спин-орбитальное взаимодействие [см. выражение (4.65) гл. 4] и взаимодействие электрона с внутренним и внешним полями. Оператор  $\hat{H}_{SI}$  описывает сверхтонкое взаимодействие между неспаренным электроном и ядрами. Последний член в выражении (7.1) — оператор ядерного квадрупольного взаимодействия, которое в случае радикалов не очень существенно и приводит только к слабому возмущению энергетических уровней.

Спин-гамильтониан обычно преобразуют к виду

$$\hat{H}_S = \mu_0 g \hat{\mathbf{S}} \mathcal{H}_0, \quad (7.2)$$

где  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $\mathcal{H}_0$  — внешнее магнитное поле,  $\hat{\mathbf{S}}$  — симметричный тензор второго ранга, который можно записать в матричной форме.

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix}. \quad (7.3)$$

Поскольку недиагональные элементы этой матрицы невелики, для системы с произвольной симметрией обычно рассматривают три компоненты тензора:  $g_x = g_{xx}$ ,  $g_y = g_{yy}$  и  $g_z = g_{zz}$ , а для системы с аксиальной симметрией — две:  $g_\perp$  и  $g_\parallel$  [2].

Входящий в спин-гамильтониан тензор  $\mathbf{g}$  учитывает эффекты кристаллического поля, которые проявляются в спин-орбитальном взаимодействии со спином неспаренного электрона. Взаимодействие неспаренного электрона с ядрами (сверхтонкое взаимодействие) описывается оператором

$$\hat{H}_{SI} = \sum_j a_j \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{I}}_j, \quad (7.4)$$

где  $\hat{\mathbf{J}}$  — оператор полного момента импульса неспаренного электрона,  $\hat{\mathbf{I}}_j$  — оператор спина  $j$ -го ядра,  $a_j$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия.

Оператор  $\hat{H}_{SI}$  играет очень существенную роль в теории электронного спирального резонанса, поскольку соответствующее взаимодействие определяет расщепление линий в спектре (см. гл. 3). Он также важен и в теории свободных радикалов, поскольку анализ сверхтонкого взаимодействия позволяет оценить степень делокализации неспаренного электрона. Возможны

■ случае радикалов  $\sigma$ -электроны нельзя рассматривать независимо от  $\pi$ -электронов. Иначе говоря,  $\sigma$  —  $\pi$ -взаимодействие ■ радикалах играет важную роль, что уже отмечалось выше на примере фрагмента  $\text{C}=\text{H}$ .  $\sigma$ -Связь C—H этого фрагмента, образованная электронами со спаренными спинами, возмущена межэлектронным взаимодействием с неспаренным  $\pi$ -электроном, что приводит к появлению спиновой плотности неспаренного электрона на протоне.

Пусть неспаренный электрон занимает  $\psi_i$ -МО Хюкеля, которая построена из атомных орбиталей  $\phi_i$ :

$$\psi_i = \sum_j \lambda_{ji} \phi_i, \quad (7.32)$$

где  $\lambda_{ji}$  — коэффициенты МОХ (см. гл. 6). Величина  $|\lambda_{ji}|^2$  характеризует спиновую плотность на  $i$ -м атоме углерода. Тогда определяемая формулой Мак-Коннела (7.17) постоянная сверхтонкого расщепления равна

$$a_H(i) = Q_H |\lambda_{ji}|^2, \quad (7.33)$$

причем

$$\sum_i |\lambda_{ji}|^2 = 1. \quad (7.34)$$

Выражения (7.33) ■ (7.34) согласуются с приведенным в гл. 6 определением  $\pi$ -электронных плотностей [формулы (6.61), (6.62)].

Межэлектронное отталкивание в ароматических радикалах можно рассмотреть в рамках метода Хартри — Фока, изложенного ■ гл. 4. В методе Хартри — Фока используют антисимметризованные волновые функции, а межэлектронное отталкивание учитывают, принимая во внимание кулоновское и обменное взаимодействия [формулы (4.44) и (4.46)].

Электронное строение радикалов в методе Хартри — Фока вычисляют при предположении, что орбитали, из которых строят детерминантные волновые функции, являются разными для электрона со спином  $\alpha$  и для электрона со спином  $\beta$  [8]. Следовательно, из локализованных атомных  $p_z$ -орбиталей атомов углерода ( $p$ ) составляют два набора линейных комбинаций:

$$\Psi_i = \sum_r a_{ri} p_r, \\ \Phi_i = \sum_r b_{ri} p_r. \quad (7.35)$$

Соответствующая детерминантная волновая функция радикала имеет вид

$$\Psi = |\Psi_1 \Phi_1 \dots \Psi_n \Phi_n|. \quad (7.36)$$

Полная электронная энергия радикала складывается из энергии  $\pi$ -электронов ( $E_\pi$ ) и энергии взаимодействия  $\pi$ -электронов с остовом. В матричной записи оператор энергии  $\pi$ -электронов принимает вид

$$\hat{H}_\pi = \frac{1}{2} \left\{ \sum \mathbf{P}_{rs} (\mathcal{K}_{rs} + \mathbf{F}_{rs}^a) + \sum \mathbf{Q}_{rs} (\mathcal{K}_{rs} + \mathbf{F}_{rs}^b) \right\}. \quad (7.37)$$

Входящие в (7.37) величины

$$\mathbf{P}_{rs} = \sum_{i=1}^p a_{ri}^* a_{si}$$

и

$$\mathbf{Q}_{rs} = \sum_{i=1}^q b_{ri}^* b_{si}$$

являются элементами матриц зарядов и порядков связей для электронов, имеющих соответственно спин  $\alpha$  и  $\beta$ . Матричный элемент  $\mathcal{K}_{rs}$  представляет обменный интеграл для орбиталей  $\Phi_r$  и  $\Phi_s$ , равный

$$\mathcal{K}_{rs} = \left\langle \Phi_r \left| -\frac{\nabla^2}{2} - \sum \frac{Z_i}{r_i} \right| \Phi_s \right\rangle. \quad (7.38)$$

Матричные элементы  $\mathbf{F}_{rs}^a$  и  $\mathbf{F}_{rs}^b$  имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{rs}^a &= \mathcal{K}_{rs} - \mathbf{R}_{rs} \gamma_{rs} + \delta_{rs} \sum_t (\mathbf{P}_{tt} + \mathbf{Q}_{tt}) \mathcal{I}_{rt}, \\ \mathbf{F}_{rs}^b &= \mathcal{K}_{rs} - \mathbf{Q}_{rs} \gamma_{rs} + \delta_{rs} \sum_t (\mathbf{P}_{tt} + \mathbf{Q}_{tt}) \mathcal{I}_{rt}, \end{aligned} \quad (7.39)$$

где  $\mathcal{I}_{rt}$  — кулоновские интегралы межэлектронного отталкивания,  $\delta_{rs}$  — дельта-функция Дирака.

Собственные значения операторов  $\mathbf{F}_{rs}^a$  и  $\mathbf{F}_{rs}^b$  являются решениями уравнений

$$\begin{aligned} \sum_s \mathbf{F}_{rs}^a a_{si} &= E_i^a a_{ri}, \\ \sum_s \mathbf{F}_{rs}^b b_{si} &= E_i^b b_{ri}, \end{aligned} \quad (7.40)$$

где  $E_i^\alpha$  и  $E_i^\beta$  — собственные значения энергии для спиновых состояний  $\alpha$  и  $\beta$ .

Как и в случае многоэлектронного атома, конкретные вычисления проводят итерационным методом при помощи ЭВМ.

При этом для обменных интегралов (7.38) используют следующие значения [9]:

$$\mathcal{K}_{rs} = \begin{cases} -2,39 \text{ эВ} & (\text{для соседних пар атомов}), \\ 0 & (\text{для остальных пар атомов}). \end{cases}$$

В общем случае, когда  $sp^2$ -гибридный атом углерода связан с тремя другими атомами  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ , у которых соответствующие значения  $\pi$ -электронной плотности равны  $\rho_1^\pi$ ,  $\rho_2^\pi$  и  $\rho_3^\pi$ , постоянная расщепления для атома углерода принимает вид [6]

$$a^C = \left[ S^C + \sum_{i=1}^3 Q_{CX_i}^C \right] \rho^\pi + \sum_{i=1}^3 Q_{X_i C}^C \rho_i^\pi, \quad (7.27)$$

где  $S^C$  — вклад, обусловленный спаренным  $1s$ -электроном атома углерода (согласно оценкам, значение  $S^C$  составляет  $-12,7$  Гц),  $\rho^\pi$  —  $\pi$ -электронная плотность на атоме С,  $\rho_i^\pi$  —  $\pi$ -электронная плотность на соседнем с ним атоме  $X_i$ . Выражение (7.27) называют формулой Карплуса — Френкеля; для других ядер, например азота или фтора, она имеет такой же вид, но вместо характеристик углерода в формулу входят аналогичные величины  $S^N$ ,  $Q_{NX_i}^N$  и  $Q_{X_i N}^N$ ,  $S^F$ ,  $Q_{FX_i}^F$ .

Параметры Карплуса — Френкеля для связей С—С' в различных состояниях гибридизации приведены в табл. 7.2; для сравнения даны также значения  $Q_{CH}^H$  и  $Q_{CH}^C$  для радикала  $\dot{CH}_3$ .

Таблица 7.2

Значения параметров Карплуса — Френкеля для связей С—С' в радикалах с различной гибридизацией соседнего атома углерода

Гибридизация	$S^C$	$Q_{CC'}^C$	$Q_{C'C}^C$	$Q_{CC'}^C$	$Q_{C'C}^C$	$Q_{CH}^C$	$Q_{CH}^H$	Литература
$sp^2 - sp^2$	-12,7	30,0	-20,9			0	96	
$sp^2 - sp^2$	-12,7	14,4	-10,6	14,4	-13,6	19,2	-22	97
$sp^2 - sp$	-12,7	36,4	-19,8	13,6	-22,9		-29 -34,7	98 97
Радикал $\dot{CH}_3$	—	—	—	—	—	18,85	-23,00	

### Теория МО свободных радикалов

Электронное строение свободных радикалов можно рассматривать в рамках теории МО [3], изложенной в гл. 6. В этом подходе связь между атомом углерода и атомом водорода для фрагмента  $\dot{CH}$  описывают следующими связывающими и разрывающими молекулярными орбиталами соответственно:

$$\begin{aligned} \Phi_B &= \frac{1}{\sqrt{2}} (s + h), \\ \Phi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (s - h), \end{aligned} \quad (7.28)$$

где  $h$  —  $sp^2$ -гибридная атомная орбиталь атома углерода и  $s$  — атомная  $1s$ -орбиталь атома водорода. Соответствующая полная волновая функция для основного состояния фрагмента  $\text{C}-\text{H}$  с неспаренным  $p$ -электроном представляется слейтеровским определителем

$$\Phi_0 = |\Phi_B \bar{\Phi}_B p|.$$

Волновые функции для возбужденного состояния имеют вид

$$\Phi_B = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3),$$

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_3),$$

где

$$\varphi_1 = |\Phi_A \Phi_B \bar{p}|,$$

$$\varphi_2 = |\Phi_B \bar{\Phi}_A p|,$$

$$\varphi_3 = |\bar{\Phi}_B \Phi_A p|.$$

(7.29)

В основном состоянии, описываемом функцией  $\Phi_0$ , среднее значение оператора взаимодействия Ферми равно нулю. Для объяснения наблюдаемого сверхтонкого расщепления на протонах необходимо принять во внимание примесь возбужденных состояний, представив полную волновую функцию как комбинацию

$$\psi = \Phi_0 + \lambda \Phi, \quad (7.30)$$

где коэффициент смешения равен

$$\lambda = \frac{\langle \Phi_B | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle}{E_1 - E_0} = \frac{3}{2\sqrt{6}} \frac{\mathcal{K}_{ph} - \mathcal{K}_{ps}}{E_1 - E_0} \rho_{\text{c}}; \quad (7.31)$$

здесь  $\mathcal{K}_{ph}$  и  $\mathcal{K}_{ps}$  — обменные интегралы соответственно для орбиталей  $p$ ,  $h$  и  $s$ ,  $p$ ;  $E_1 - E_0$  — разность энергий возбужденного и основного состояний;  $\rho_{\text{c}}$  — электронная плотность на атоме углерода.

Полученное в рамках теории молекулярных орбиталей выражение для постоянной сверхтонкого расщепления совпадает с формулой Мак-Коннела (7.17). Таким образом, как теория ВС, так и теория МО приводят к формально одинаковым аналитическим результатам, хотя окончательные численные значения и их интерпретация несколько отличаются.

Для сопряженных систем, как указано в гл. 6, очень хорошие результаты дает метод молекулярных орбиталей Хюккеля (метод МОХ) [7]. Этот приближенный подход можно применить и к ароматическим радикалам, однако следует иметь в виду, что

нарушает статистическое равновесие, но система стремится возвратиться в равновесное состояние, подобно тому как это происходит в случае ядерной магнитной релаксации (см. гл. 5). Процесс перехода в состояние равновесия характеризуется временем спин-решеточной релаксации  $T_1^e$  (индекс  $e$  относится к системе электронных спинов), определяемым соотношением

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1^e}\right), \quad (7.52)$$

где  $\Delta N$  и  $\Delta N_0$  — разности заселенностей электронных уровней энергии  $+1/2$  и  $-1/2$  соответственно в момент времени  $t$  и в момент времени  $0$ . Когда система находится в равновесии,

При комнатной температуре времена электронной спин-решеточной релаксации свободных радикалов по порядку величины равны  $10^{-8}$  с. При низких температурах времена  $T_1^e$  для некоторых радикалов могут составлять несколько секунд. Времена электронной спин-решеточной релаксации обычно намного меньше времен ядерной релаксации, поскольку спины электронов значительно сильнее взаимодействуют с решеткой (спин-орбитальное взаимодействие), чем спины ядер. Действительно, когда спин-орбитальное взаимодействие велико, как в парамагнитных новах или в свободных радикалах с сильно локализованным электроном, время спин-решеточной релаксации мало и соответствующая линия в спектре ЭСР широкая. Для большинства радикалов, с которыми имеют дело в органической химии,  $T_1^e \approx 10^{-1} \div 10^{-3}$  с. Таким образом, уширение соответствующих линий в спектре по этому механизму мало в сравнении с уширением линий в результате других взаимодействий.

*б. Спин-спиновая релаксация* Неспаренные спины радикалов взаимодействуют друг с другом по механизму анизотропного диполь-дипольного взаимодействия. Соответствующий оператор имеет вид (7.12). Спин-спиновое взаимодействие очень велико, если радикалы заморожены в твердой матрице и эффективное расстояние между ними мало. Диполь-дипольное взаимодействие ослабляется при разбавлении радикалов в твердой матрице и из-за случайного движения, приводящего к усреднению угловой зависимости энергии. Чтобы свести к минимуму диполь-дипольные взаимодействия, исследование спектров следует проводить по возможности в разбавленных растворах; при этих условиях угловая часть взаимодействия, описываемого формулой (7.12), усредняется до нуля:

$$(1 - 3 \cos^2 \theta)_{av} \approx 0.$$

Так же как и в случае системы ядерных спинов процесс электронной спин-спиновой релаксации характеризуется временем

спин спиновой релаксации  $T_2^e$ . Если обусловленная спин-спиновым взаимодействием ширина линии в спектре ЭСР радикалов в замороженном состоянии составляет  $\Delta\mathcal{H}$ , то время спин-спиновой релаксации в жидкости равно

$$T_2^e \approx \frac{1}{\tau_c \Delta\mathcal{H}}, \quad (7.53)$$

где  $\tau_c$  — время корреляции дебаевской релаксации, которое в грубом приближении можно определить по формуле

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta r_0^3}{3kT}, \quad (7.54)$$

где  $\eta$  — вязкость,  $r_0$  — радиус жесткой сферы, аппроксимирующей молекулу,  $k$  — постоянная Больцмана

Время корреляции характеризует подвижность данной молекулы в жидкости. Это время измеряют при помощи спектроскопии диэлектрического поглощения или спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Существенно, что в спектре радикалов уширение линий по механизму спин-спинового взаимодействия в основном определяется их подвижностью. Чем свободнее может вращаться фрагмент или молекула, несущая неспаренный электрон, тем больше эффективное расстояние между частицами, тем уже соответствующая линия спектра. Этот эффект можно использовать для изучения заторможенного вращения отдельных групп в радикалах.

Уширение линии по механизму диполь-дипольного взаимодействия в спектрах поликристаллов, содержащих парамагнитные ионы, может быть столь значительным, что тонкая структура исчезает ( $\Delta\mathcal{H} \approx 10 \div 500$  Гц). В случае радикалов, разбавленных в твердых матрицах, обычное уширение линии составляет 1—10 Гц. В жидкостях и в растворах дипольное уширение мало, причем ширина линий имеет величину порядка 0,1 Гц.

Если преобладает спин-спиновое взаимодействие, линии в спектре ЭСР имеют гауссову форму. При этом амплитуда линии поглощения равна

$$G(v - v_0) = \frac{T_2^e}{\pi} \exp \left[ -4\pi (v - v_0)^2 (T_2^e)^2 \right], \quad (7.55)$$

где  $G$  называют функцией спектральной формы линии,  $v$  — частота,  $v_0$  — резонансная частота,  $T_2^e$  — время электронной спин-спиновой релаксации. Гауссова форма линии показана на рис. 7.7.

*a. Обменное взаимодействие.* В том случае, когда неспаренные электроны радикалов находятся на малом расстоянии друг

состоящих из ядер с  $I = 1/2$  (протон, фтор), демонстрирует рис. 7.5. Здесь рассмотрены случаи, когда имеются один, два и три эквивалентных протона (*a*, *b*, *c*) и две группы протонов с сильно отличающимися постоянными взаимодействия (*e*). Таким образом, расшифровка спектра ЭСР является особенно простой для систем, состоящих из групп эквивалентных ядер, характеризуемых разными постоянными взаимодействия. Однако,

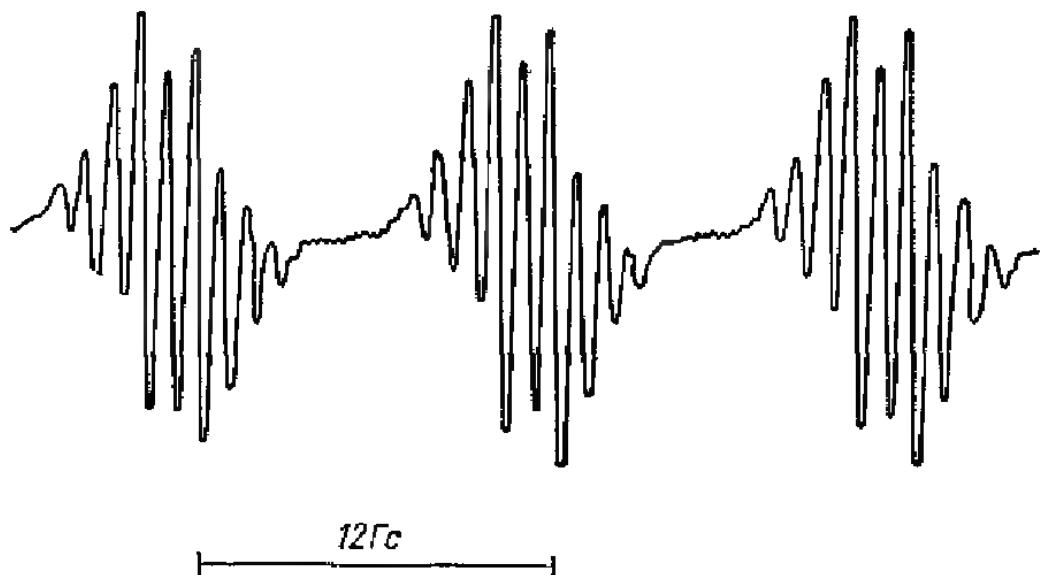
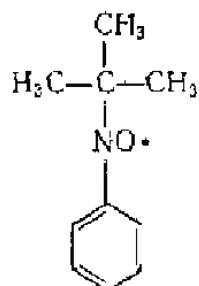


Рис. 7.6. Спектр ЭСР триметилфенилнитрокси-радикала в бензоле при 18 °С.

если постоянные взаимодействия для групп эквивалентных ядер лишь немного различаются, необходим более детальный анализ. Очень часто ядра атомов изучаемых радикалов имеют различные спины. Спектр ЭСР одного из таких радикалов



изображен на рис. 7.6 [17]. Спектр состоит из трех групп линий с одинаковым соотношением интенсивностей. Этот триплет обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота ( $I = 1$ ); соответствующая постоянная равна 12,3 Гс. Дополнительное сверхтонкое расщепление каждой из линий триплета на пять компонент связано с взаимодействием электрона с че-

тырьмя эквивалентными протонами кольца, два из которых находятся в орто-, а два — в пара-положениях. Соответствующая постоянная расщепления  $a_{o,p}$  равна 1,86 Гс. В свою очередь каждая из этих пяти компонент расщеплена на дублеты в результате взаимодействия с мета-протоном кольца, причем постоянная этого расщепления составляет 0,83 Гс. Протоны метильных групп не вносят вклад в расщепление линий. Второй член в выражении (7.47) обычно равен  $\sim 0,1$ — $0,3$  Гс, и поэтому обусловленный им эффект наблюдаются только при очень высоком разрешении спектра (см. рис. 7.13).

Исследование строения радикала при помощи метода ЭСР обычно проводят в следующей последовательности:

а) при максимально возможном разрешении получают спектр ЭСР радикала, причем предпочтительно в таких условиях, когда эффективно проявляется контактное взаимодействие Ферми, т. е. ■ растворе или в газовой фазе;

б) из набора линий спектра ЭСР выделяют группы линий, соответствующие взаимодействию электрона с эквивалентными ядрами, которые имеют одинаковую постоянную расщепления;

в) определяют значения этой постоянной для групп ядер и число ядер в группах,

г) при помощи квантовохимических методов вычисляют спиновую плотность на ядрах.

В последнее время для расшифровки сложных спектров ЭСР применяют небольшие ЭВМ. Задаваясь приближенными значениями постоянной взаимодействия и шириной линий, на ЭВМ рассчитывают спектр ■ сопоставляют его с экспериментальным. Таким способом можно также расширять спектры, сверхтонкая структура которых разрешена не полностью, или если постоянные сверхтонкого взаимодействия лишь немногого различаются.

### Разрешение спектров ЭСР свободных радикалов

Чтобы из спектров ЭСР получить максимально возможную информацию, желательно регистрировать их при таких условиях, когда ширина отдельных линий наименьшая. Ширина линий спектра определяется следующими основными физическими процессами [18]:

*a. Спин-решеточная релаксация.* По данному механизму релаксация происходит за счет обмена энергией между спиновой системой свободного радикала и окружением, которое в общем называют решеткой. Энергетические уровни спиновой системы, отвечающие проекциям спина  $+1/2$  и  $-1/2$ , заселены в соответствии со статистикой Больцмана (см. гл. 3). Радиочастотное (микроволновое) поле, генерируемое в ЭСР-спектрометре,

где  $\mathcal{H}_1$  — амплитуда микроволнового поля,  $Y_m^0$  — максимальная амплитуда ненасыщенной спектральной линии,  $\mathcal{H}$  — магнитное поле,  $\mathcal{H}_0$  — резонансное поле,  $\gamma_e$  — гиromагнитное отношение,  $T_2^e$  — время электронной спина-спиновой релаксации,  $s$  — фактор насыщения, равный

$$s = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \mathcal{H}_1^2 \gamma_e^2 T_1^e T_2^e} \quad (7.60)$$

( $T_1^e$  — время электронной спин-решеточной релаксации). Фактор  $s$  близок к единице, если уровень не заселен; при значительном насыщении фактор  $s$  близок к нулю. Амплитуда в центре резонансной линии ( $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0$ ) равна

$$Y_m = \mathcal{H}_1 Y_m^0 s. \quad (7.61)$$

Полужирина линии поглощения связана с временем  $T_2^e$  соотношением

$$\Delta \mathcal{H}_{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2}{T_2^e} \right) s^{-\frac{1}{2}}. \quad (7.62)$$

Практически регистрируют производную спектральной линии, амплитуда которой равна

$$Y'_m = \mathcal{H}_1 Y_m^0 s^{\frac{1}{2}}, \quad s = 1 + \frac{1}{4} \mathcal{H}_1^2 \gamma_e^2 T_1^e T_2^e. \quad (7.63)$$

Выражение для ширины производной спектральной линии между пиками имеет вид

$$\Delta \mathcal{H}_{pp} = \frac{2s^{-\frac{1}{2}}}{3^{\frac{1}{2}} \gamma_e T_2^e}. \quad (7.64)$$

Измеряя зависимость  $Y'_m$  и  $\Delta \mathcal{H}_{pp}$  от напряженности микроволнового поля  $\mathcal{H}_1$  или мощности микроволнового излучения, пропорциональной  $\mathcal{H}_1^2$ , можно определить  $T_1^e T_2^e$ . Время спин-спиновой релаксации вычисляют по формуле

$$(T_2^e)^2 = \frac{2}{\gamma_e \Delta \mathcal{H}_{\frac{1}{2}}^0}, \quad (7.65)$$

где  $\Delta \mathcal{H}_{\frac{1}{2}}^0$  — полуширина ниже уровня насыщения. Таким образом, можно определить времена  $T_1^e$  и  $T_2^e$ .

Метод насыщения удобно использовать для расшифровки спектров с низким разрешением, обусловленных различными радикалами. Если времена релаксации, отвечающие линиям поглощения разных радикалов, неодинаковы, увеличение заселенности уровней при помощи микроволнового поля приведет прежде всего к насыщению тех из них, которые характеризуются

большими временами релаксации. Поэтому в спектре ЭСР соответствующие линии исчезнут [28].

В некоторых случаях знак постоянной взаимодействия можно определить непосредственно из спектров ЭСР, регистрируя изменение ширины линий компонент сверхтонкой структуры. Наблюдаемое изменение связано с неполным усреднением неоднородностей магнитного поля, обусловленных анизотропией сверхтонкого взаимодействия и анизотропией  $g$ -фактора электрона. Время электронной спин-спиновой релаксации и соответствующая ширина линии зависят от ядерного магнитного квантового числа следующим образом:

$$\frac{1}{T_2^e} = Km_i^2 + Lm_i + \frac{1}{(T_2^e)_0}, \quad (7.66)$$

где  $K$  и  $L$  — постоянные,  $(T_2^e)_0$  — время релаксации при  $m_i = 0$ .

### Импульсные методы

Для изучения систем электронных спинов можно использовать также метод спинового эха, применяемый в спектроскопии ЯМР и ЯКР для измерения времен ядерной магнитной релаксации. Однако техника эксперимента здесь довольно сложная. ЭСР-спектрометры для регистрации сигналов спинового эха приводятся в действие короткими ( $10^{-9}$  с) микроволновыми импульсами от двух микроволновых генераторов, сдвинутых по фазе на  $90^\circ$  и  $180^\circ$ . Подробное описание данного метода можно найти в книге Пула [29]. Импульсный метод применялся главным образом для изучения парамагнитных ионов.

### Определение знака постоянной сверхтонкого взаимодействия

Из изложенного выше следует, что сверхтонкое расщепление в спектре ЭСР зависит только от абсолютного значения постоянной взаимодействия. Поэтому знак этой постоянной нельзя установить из анализа соответствующих спектров. Возможный способ нахождения знака постоянной  $a$  связан с исследованием сигнала ядерного магнитного резонанса от того ядра, постоянную взаимодействия которого с электроном необходимо определить [30]. В присутствии неспаренного электрона положение линий в спектре ЯМР зависит главным образом от величины локального поля, создаваемого неспаренным электроном. Энергия ядра I во внешнем магнитном поле в присутствии неспаренного электрона, распределенного с плотностью вероятности  $p$ , равна

$$E_I = -\gamma_A m_I \left[ \mathcal{H}_0 - \frac{8\pi}{3} \gamma_B p m_S \right], \quad (7.67)$$

где  $\gamma_e$ ,  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение для электрона и ядра,  $m_s$  и  $m_i$  — электронное и ядерное магнитные квантовые числа. Величина

$$\mathcal{H}_i = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \rho m_s \quad (7.68)$$

представляет напряженность локального магнитного поля, характеризующую ферми-взаимодействие неспаренного электрона и ядра.

Таким образом, соответствующий парамагнитный сдвиг линии ЯМР определяется выражением

$$\delta_p = -a \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2} \frac{1}{4kT}, \quad (7.69)$$

где  $kT$  — тепловая энергия и  $a$  — постоянная сверхтонкого взаимодействия.

Из формулы (7.69) следует, что при сдвиге линии ЯМР в сторону низких полей постоянная сверхтонкого взаимодействия положительна. Через парамагнитный сдвиг  $\delta_p$ , который измеряют в миллионых долях (м. д.), постоянная  $a$  выражается как

$$a = -\frac{\delta_p}{7.5} 10^3 \text{ (Гц).} \quad (7.70)$$

### 7.3. АЛИФАТИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

В алифатических радикалах, как отмечалось в разд. 7.1, неспаренный электрон делокализован на 6—8  $\sigma$ -связей, что обусловлено основным изменением электронного строения исходной системы при образовании свободного радикала. Действительно, например, в насыщенных углеводородах атомы углерода находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. После отрыва атома водорода и образования радикала соответствующий атом углерода переходит в состояние  $sp^2$ -гибридизации, причем вся система электронов приобретает  $\pi$ -характер. В качестве примера таких радикалов в разд. 7.1 рассматривался этильный радикал. Сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с  $\alpha$ -протонами в радикалах алифатических углеводородов было объяснено при помощи метода с учетом конфигурационного взаимодействия, в котором рассматривается смешение возбужденных и основного состояний, обусловленное оператором кулоновских взаимодействий между электронами. При этом, по оценкам, постоянная сверхтонкого взаимодействия должна составлять  $\sim 23$  Гц; это значение соответствует экспериментально наблюдаемому из спектров ЭСР. Взаимодействие неспаренного электрона с  $\beta$ -протонами происходит главным образом по механиз-

низму сверхсопряжения, причем соответствующая постоянная зависит от величины валентного угла [см. выражение (7.45)].

Основные выводы, следующие из простых теорий МО и ВС, были подтверждены экспериментально. Однако на реальные значения спиновой плотности влияют эффекты, обусловленные дальним взаимодействием, которое обычно не принимают во внимание при теоретических расчетах.

В настоящем разделе собраны экспериментальные данные для типичных радикалов ряда алифатических соединений, причем некоторые из них обсуждены более подробно.

### Радикалы типа $R_1 - \dot{C}H - R_2$

Сначала рассмотрим алифатические радикалы, представляющие фрагмент  $\dot{C}H$ , к которому одинарными связями присоединены различные заместители  $R_1$  и  $R_2$ . Типичную серию среди них образуют алкильные радикалы. Чтобы убедиться в правильности изложенного в разд. 7.1 общего теоретического подхода, начнем обсуждение с таких радикалов, которые содержат фрагменты  $\dot{C}H - CH_2$ .

Первыми были исследованы спектры ЭСР твердых углеводородов, подвергнутых действию излучения высокой энергии (быстрые электроны, гамма-лучи, рентгеновские лучи или нейтроны), и радикалов, захваченных в твердых матрицах при низких температурах [31]. Полученные спектры имели плохое разрешение. Более эффективным оказался метод, в котором газообразные продукты реакции смешивали с инертным газом и охлаждали на санфировом пальце непосредственно в резонаторе ЭСР-спектрометра (метод «охлажденного пальца») [26]. Однако в этом случае постоянная сверхтонкого расщепления зависит от природы матрицы, что видно из приведенных в табл. 7.3 данных для радикалов  $\dot{C}H_3$  и  $\dot{C}H_2 - CH_3$ .

Спектр с лучшим разрешением получили Фессенден и Шуллер [13] при исследовании радиолиза жидкого углеводородов. Поскольку в жидкости диполь-дипольные взаимодействия очень эффективно усредняются, ширина соответствующих линий невелика (0,05–0,2 Гц). В качестве примера на рис. 7.11 приведен спектр этильных радикалов, образующихся при облучении жидкого этана (93 К) быстрыми электронами с энергией 1,8 МэВ [13]. Для достижения большей стабильности основной линии записана вторая производная спектра.

Полное число линий спектра, характеризующих взаимодействие неспаренного электрона с двумя  $\alpha$ -протонами и тремя

сверхтонкого взаимодействия с  $\beta$ -протоном, как и в случае углеводородных радикалов, зависит от ориентации соответствующей связи C—H по отношению к оси симметрии  $2p_z$ -AO азота, на которой спиновая плотность максимальна. Указанная зависимость имеет вид

$$\alpha_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = B \cos^2 \theta, \quad (7.74)$$

где  $B = 27$  Гц. Свободное вращение метильных групп радикалов приводит к тому, что в спектре наблюдается среднее расщепление.

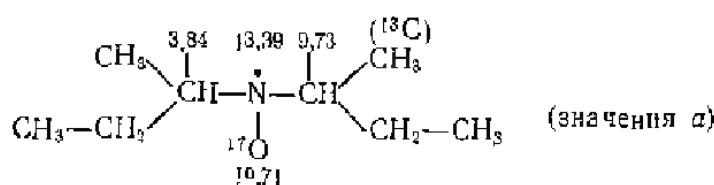
Постоянные сверхтонкого расщепления для некоторых алифатических нитрокси-радикалов суммированы в табл. 7.7.

Таблица 7.7

Постоянныесверхтонкогорасщепленияалкилнитрокси-радикалов

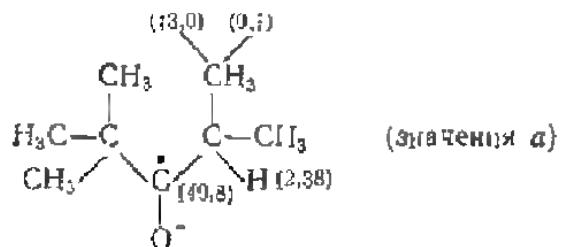
Радикал	$\alpha^{\text{N}}$	$\alpha^{\text{H}}$	Литература
$\text{H}_2\dot{\text{N}}\text{O}$	11,9	11,9	105,110
$\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{O}$	13,8	13,8 (H) 13,8 ( $\text{CH}_3$ )	105,110
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\dot{\text{N}}\text{OH}$	9,1	11,9	107,110
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}\text{O}$	15,2	12,3	105
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}\dot{\text{N}}\text{O—CH}_2\text{—CH}_3$	15,5	10,6	108
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\dot{\text{N}}\text{O}$	14,5	9,8	110
$(iso\text{-C}_3\text{H}_7)_2\dot{\text{N}}\text{O}$	14,7	4,5	110
$(\text{CF}_3)_2\dot{\text{N}}\text{O}$	9,3	8,2 ( $\alpha^{\text{F}}$ )	109
$(\text{CH}_3)_3\text{C—}\dot{\text{N}}\text{O—}(\text{CH}_3)_3$	15,18	0,107	106

В некоторых случаях спиновые плотности на атоме кислорода нитрокси-радикалов можно определить, исследуя спектры изотопозамещенных частиц, содержащих  $^{17}\text{O}$ . Ядро изотопа  $^{17}\text{O}$  имеет спин  $I = 5/2$  и магнитный момент, равный 1,8930 ядерного магнетона. Полученные таким образом постоянные взаимодействия (Гц) для дибутилнитрокси-радикала показаны ниже [39]:



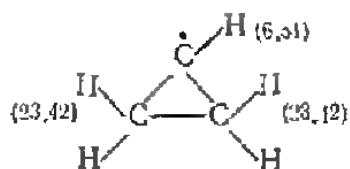
### Другие алифатические радикалы

Постоянные сверхтонкого взаимодействия ( $\Gamma_c$ ) с ядрами  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  для изопропил-*тет*-бутилкетил-радикала указаны цифрами у соответствующих атомов на структурной формуле [40]:



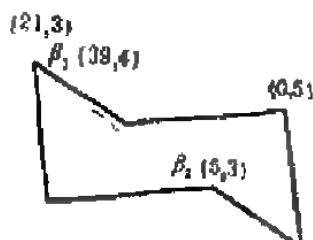
Очень большая постоянная взаимодействия с ядром  $^{13}\text{C}$ , равная 13 Гс, найдена для  $\gamma$ -углеродного атома, что указывает на сильное сверхсопряжение в рассматриваемом радикале.

Было исследовано сверхтонкое расщепление в спектрах ряда циклических алифатических радикалов. В циклических углеводородах, содержащих от 4 до 7 атомов углерода в цикле, постоянные взаимодействия с  $\alpha$ -протоном имеют значения от 21 до 22 Гс. Исключение составляет циклопропил-радикал  $\text{C}_3\text{H}_5$ , характеризуемый очень небольшой постоянной взаимодействия с  $\alpha$ -протоном. Значения этой и других постоянных для этого радикала приведены ниже на структурной формуле:

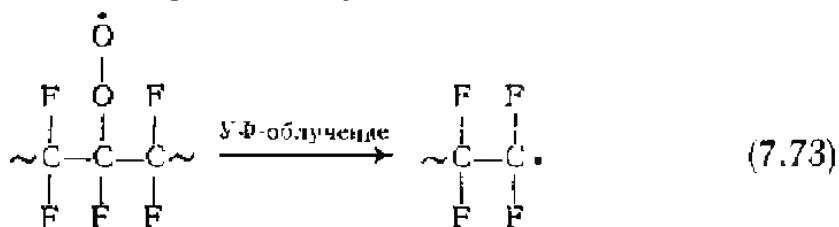


Необычно малое значение постоянной взаимодействия с  $\alpha$ -протоном приписано неплоской структуре радикала. Согласно формуле (7.71), значение этой постоянной зависит от угла между связью  $\text{C}-\text{H}$  и плоскостью кольца  $\text{C}_3$ .

Расщепление в спектре циклогексил-радикала сильно зависит от температуры. Данный факт объясняют стерсонизомерией этого радикала. При температуре ниже  $0^\circ\text{C}$  наблюдаемые постоянные расщепления имеют следующие значения [41]:



Такие радикалы получаются при облучении полимера на воздухе и при последующем воздействии ультрафиолетового излучения на образованные перекисные радикалы



и стабильны до температуры  $\sim 250^\circ\text{C}$  [37]

Спектры ЭСР рассмотренных радикалов приведены на рис. 7.14; там же указаны значения постоянной расщепления.

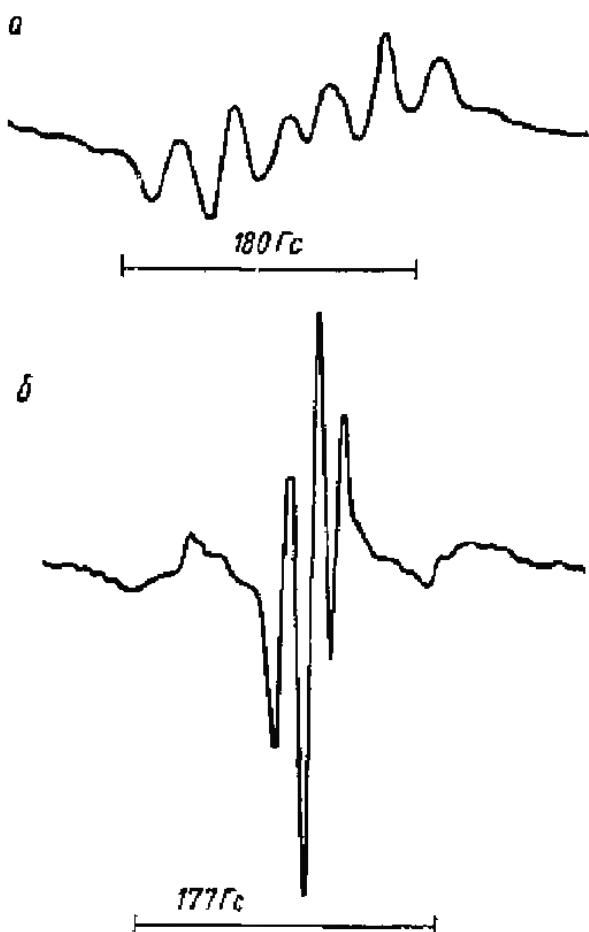


Рис. 7.14. Спектры ЭСР радикалов политетрафторэтилена, содержащих неспаренный электрон в середине (а) и на конце цепи (б) [37].

$$\alpha - \alpha_a = 92 \text{ Гц}; \alpha_B = 31 \text{ Гц}; \beta - \alpha_a = 82 \text{ Гц}; \alpha_B = 17,5 \text{ Гц}$$

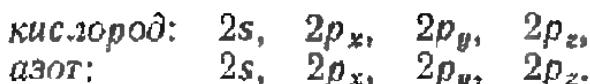
В отличие от радикалов полиэтилена эти радикалы имеют существенно разные постоянные взаимодействия в зависимости от положения неспаренного электрона — в середине или на конце цепи.

### Радикалы типа $R_1 - \dot{N}O - R_2$

Спин ядра азота  $^{14}N$  равен 1, поэтому в спектре ЭСР можно наблюдать соответствующее сверхтонкое расщепление линий. Электронная конфигурация азота следующая:

$$(1s)^2 (2s^2) (p_x) (p_y) (p_z).$$

Подобно углероду, азот может переходить в гибридизованное состояние. Поэтому в качестве базиса для построения молекулярных орбиталей фрагмента NO можно использовать атомные орбитали:



Электронное строение фрагмента  $\dot{N}O$  было исследовано Кикучи [38] в рамках метода Хартри — Фока. Рассчитанные Кикучи значения спиновой плотности, соответствующие разным атомным орбиталям, приведены в табл. 7.6 для случая, когда

Таблица 7.6

**Спиновые плотности атомных орбиталей для радикала  $(CH_3)_2\dot{N}O$ , рассчитанные по методу Хартри — Фока [38]**

Атом	Атомная орбиталь	Спиновая плотность	Атом	Атомная орбиталь	Спиновая плотность
Углерод	$2s$	-0,0019	Кислород	$2s$	0
	$2p_x$	0,0002		$2p_x$	-0,0001
	$2p_y$	-0,0032		$2p_y$	-0,0004
	$2p_z$	-0,0109		$2p_z$	-0,7505
Азот	$2s$	-0,0001	Метильные протоны	1	-0,0006
	$2p_x$	-0,0002		2	0,0138
	$2p_y$	0		3	0,0138
	$2p_z$	0,2284			

атом азота связан с двумя метильными группами (диметилнитрокен-радикал). Как видно из данных таблицы, спиновая плотность неспаренного электрона на 2s-орбитали отлична от нуля. Следовательно, в спектре ЭСР должно наблюдаться расщепление, обусловленное взаимодействием с ядром  $^{13}C$ . На метильных протонах спиновая плотность также значительна; наблюдавшая усредненная величина постоянной сверхтонкого расщепления составляет 12,3 Гц. Дело в том, что постоянная

У альтернантных углеводородов распределение плотности  $\pi$ -электронов равномерное, т. е.  $\rho_i^\pi = 1$ ,  $e_i = 0$  для каждого атома углерода. В случае ион-радикалов избыточный заряд обусловлен только неспаренным электроном, поэтому полную  $\pi$ -электронную плотность в (7.80) можно заменить спиновой плотностью:

$$e_i = 1 - (1 + \rho_i) = -\rho_i.$$

После указанной подстановки соотношение (7.80) для альтернантных углеводородов принимает вид

$$a_i^H = -(Q_{CH}^H \rho_i \pm K p_i^2), \quad (7.81)$$

где знали «+» и «-» относятся соответственно к катиону и аниону.

Смысл полуэмпирического соотношения Колпа — Болтона можно пояснить, рассматривая изменение обменных интегралов для фрагмента CH при удалении  $\pi$ -электрона. По определению обменные интегралы электрон-электронного взаимодействия равны

$$\mathcal{K}_h = \langle ph | \frac{e^2}{r_{12}} | ph \rangle,$$

$$\mathcal{K}_s = \langle ps | \frac{e^2}{r_{12}} | ps \rangle,$$

где  $p = 2p_z$  АО углерода, которая является частью  $\pi$ -электронной системы,  $h = sp^2$ -гибридная орбиталь, участвующая в образовании связи с водородом,  $s = 1s$ -АО водорода. Постоянная Мак-Конела  $Q$  пропорциональна разности интегралов

$$Q_{CH}^H \sim \frac{\mathcal{K}_h - \mathcal{K}_s}{\Delta E},$$

где  $\Delta E$  — энергия возбуждения  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода.

Болтон [47] предположил, что обменные интегралы зависят от величины избыточного заряда  $e_i = 1 - \rho_i^\pi$  у  $i$ -го атома углерода. Удаление  $\pi$ -электрона может привести к изменению эффективного заряда остова  $i$ -го атома углерода, что в свою очередь должно сказаться на виде функции  $2p$ . В таком приближении обменные интегралы определяются соотношениями

$$\mathcal{K}_s = 1,8049 - 0,2617e,$$

$$\mathcal{K}_h = 0,7683 - 0,0436e.$$

Таким образом, в основе полуэмпирического соотношения Колпа — Болтона лежит допущение о зависимости обменных интегралов от избыточного заряда.

Второй механизм, объясняющий различие постоянных сверхтонкого взаимодействия электрона с ядрами катион- и анион-радикалов, предложили Гиакометти, Нордю и Паван [11]. Как

полагают эти авторы, влияние избыточного заряда слишком мало, чтобы обеспечить наблюдаемое различие постоянных взаимодействия с ядрами положительно и отрицательно заряженных радикалов четных альтернантных углеводородов, и потому приписали рассматриваемую зависимость эффекту спиновой поляризации, обусловленному соседними атомами. Выражение для постоянной расцепления от протона, полученное Гиакометти, Нордио и Паваном, имеет вид

$$a_i^H = Q_1 \rho_i + Q_2 \rho_{ij}, \quad (7.82)$$

где  $\rho_{ij}$  — вклад соседних атомов в спиновую плотность на  $i$ -м атоме углерода. В методе МОХ спиновые плотности  $\rho_i$  и  $\rho_{ij}$  выражаются как

$$\rho_i = \lambda_i^2,$$

$$\rho_{ij} = \sum_j \lambda_i \lambda_j,$$

где  $\lambda_i$ ,  $\lambda_j$  — хюккелевские коэффициенты в МО соответственно  $i$ -го и  $j$ -го атома углерода, причем суммирование распространяется на все соседние атомы у атома  $i$ . Постоянные  $Q_1$  и  $Q_2$  имеют значения  $Q_1 = -27,0$ ,  $Q_2 = -6,3$ , которые прекрасно согласуются с экспериментальными данными.

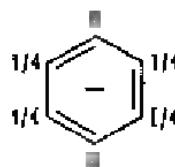
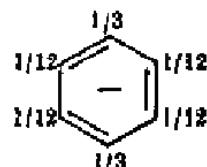
Выражения для постоянных взаимодействия, полученные Колпа и Болтоном и Гиакометти, Нордио и Паваном, имеют примерно одинаковый вид, однако их интерпретация различна. Численные значения  $Q$  и  $K$  в теории Колпа — Болтона и значения  $Q_1$  и  $Q_2$  в теории Гиакометти — Нордио — Павана несколько отличаются, что зависит от используемых при расчетах приближений [48].

### Ион-радикал бензола

Простейшим примером радикалов четных альтернантных углеводородов служит ион-радикал бензола. Схема энергетических уровней катион- и анион-радикалов бензола показана на рис. 7.17. Волновые функции молекулы бензола приведены в гл. 6 [формулы (6.58)]. Связывающие  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$  и разрыхляющие  $\Psi_4$ ,  $\Psi_5$  хюккелевские МО являются вырожденными. У аниона неспаренный электрон находится на lowest-lying разрыхляющем уровне. Соответствующие хюккелевские МО этого уровня имеют вид [см. формулы (6.58), гл. 6]

$$\begin{aligned} \Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_2 - \Psi_3 + \Psi_5 - \Psi_6), \\ \Psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2\Psi_1 - \Psi_2 - \Psi_3 + 2\Psi_4 - \Psi_5 - \Psi_6). \end{aligned} \quad (7.83)$$

Средняя спиновая плотность на каждом атоме углерода определяется средними значениями коэффициентов в МО. Спиновые плотности для состояний  $\Psi_4$  и  $\Psi_5$  равны

 $\Psi_4$  $\Psi_5$ 

Следовательно, среднее значение спиновой плотности для каждого атома углерода составляет  $1/6$ . Экспериментально наблюдаемый спектр анион-радикала бензола состоит из семи линий, что указывает на эквивалентность взаимодействия неспаренного электрона со всеми протонами кольца (см. рис. 7.16). Определенная из спектра постоянная расщепления на протонах равна 3,75 Гц. Для спиновой плотности  $1/6$  это приводит к значению  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = 22,50$ . В соответствии с изложенным в разд. 7.1 такое значение  $Q$  представляется вполне разумным.

Для положительно заряженного радикала бензола измеренная постоянная расщепления составляет 4,44 Гц [49]. Неспаренный электрон катион-радикала находится на орбитали  $\Psi_3$ , которая вырождена или почти вырождена с  $\Psi_2$ :

$$\begin{aligned}\Psi_2 &= \frac{2}{\sqrt{12}} (\Psi_1 - \Psi_4) + \frac{1}{\sqrt{12}} (\Psi_2 - \Psi_3 - \Psi_5 + \Psi_6), \\ \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{4}} (\Psi_2 + \Psi_3 - \Psi_5 - \Psi_6).\end{aligned}\quad (7.84)$$

Средняя спиновая плотность на атомах углерода в этих состояниях составляет также  $1/6$ , поскольку коэффициенты  $\lambda_i$  в МО  $\Psi_4$  и  $\Psi_5$  отличаются только знаком от коэффициентов в МО  $\Psi_2$  и  $\Psi_3$ .

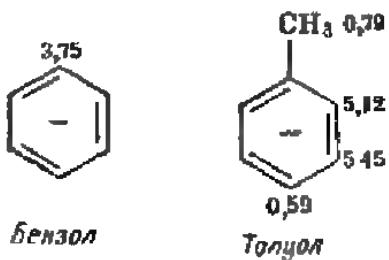
Выше указывалось, что состояния 4, 5 и 2, 3 молекулы бензола не полностью вырождены. Эффект Яна—Теллера частично снимает вырожденность. Поэтому точные волновые функции неспаренного электрона представляют комбинации состояний, мало различающихся по энергии. Такие комбинации соответственно для катиона и аниона имеют вид:

$$\begin{aligned}\Psi_+ &= C_1 \Psi_4 + C_2 \Psi_5, \\ \Psi_- &= C'_1 \Psi_2 + C'_2 \Psi_3,\end{aligned}\quad (7.85)$$

где  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C'_1$  и  $C'_2$  — коэффициенты смешения состояний. Волновые функции (7.85) называют электронно-колебательными, поскольку смешение состояний обусловлено оператором колебательного движения ядер.

## Эффекты, обусловленные введением метильных заместителей

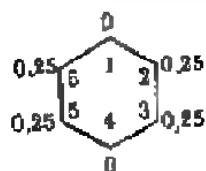
Основные принципы интерпретации влияния заместителей на распределение  $\pi$ -электронной плотности в ароматических углеводородах, рассмотренные в гл. 6, можно использовать и в случае радикалов. Для этой цели также очень удобен метод молекулярных орбиталей Хюккеля. Например, известно, что введение метильной группы в анион-радикал бензола приводит к заметному изменению сверхтонкого расщепления на протонах [45]:



Из этих данных видно, что метильная группа оказывает сильное влияние на распределение спиновой плотности радикала, как бы отталкивая неспаренный электрон от того атома углерода, к которому она присоединяется.

Объяснение сильного влияния метильной группы состоит в следующем. Неспаренный электрон анион-радикала бензола находится на низшей разрыхляющей MO, которая является вырожденной (см. рис. 7.17). Орбитали бензола  $\psi_4$  и  $\psi_5$  вносят одипаковый вклад в спиновую плотность, которая в среднем на каждом атоме углерода равна  $1/6$ . Введение заместителя приводит к изменению симметрии молекулы и, следовательно, к снятию вырожденности уровней  $\psi_4$  и  $\psi_5$ .

В результате неспаренный электрон с большей вероятностью будет занимать антисимметричную орбиталь  $\psi_4$ , которой соответствует следующее распределение спиновой плотности:



Экспериментальные значения спиновой плотности молекулы толуола равны 0,23 и 0,026 соответственно для атомов углерода в положениях 2, 3, 5, 6 и 1, 4.

Введение в молекулу бензола двух метильных групп в *пара*-положение по отношению друг к другу также снимает вырождение уровней  $\psi_4$  и  $\psi_5$ , причем неспаренный электрон находится на MO  $\psi_4$ . Теоретические значения спиновой плотности равны

метод МОХ. Наблюдаемое различие постоянных расщепления для катионов и анионов связано не с разностью спиновых плотностей, а с эффектом избыточного заряда (по теории Колла — Болтона) и (или) с разной спиновой поляризацией, обусловленной соседними атомами (по теории Гиакометти, Нордио и Павана).

### Радикалы нечетных альтернантных углеводородов

Нечетные альтернантные ароматические углеводороды, подобно четным, имеют связывающие молекулярные уровни с энергией  $-E_i$  и соответствующие разрыхляющие уровни с энергией  $E_i$ . Однако у нечетных углеводородов имеется, кроме того,

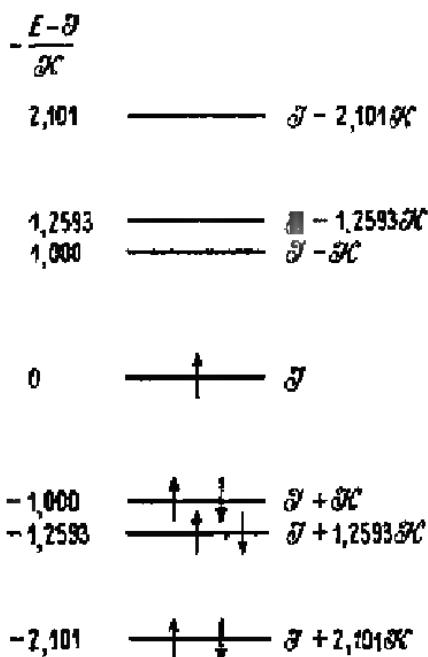


Рис. 7.20. Схема уровней энергии МОХ радикала бензола.

несвязывающий уровень, занятый неспаренным электроном, энергия которого равна  $\Delta$ . Сверхтонкое расщепление в спектрах ЭСР нечетных альтернантных углеводородов нельзя полностью объяснить при помощи простого метода МОХ. Рассмотрим, например, бензильный радикал

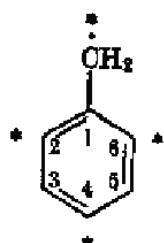
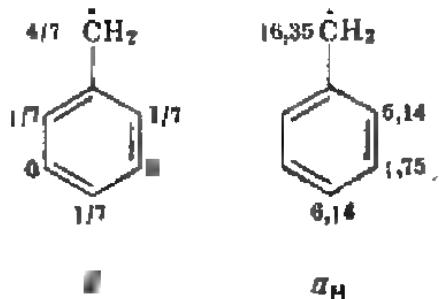


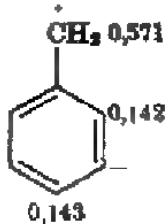
схема уровней которого показана на рис. 7.20. Несвязывающая MOX имеет вид [52]

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{7}}(2\phi'_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_6), \quad (7.90)$$

где  $\phi'_1$  — АО атома углерода фрагмента  $\text{CH}_2$ ;  $\phi_2, \phi_4, \phi_6$  — АО атомов углерода кольца в положениях 2, 4 и 6 соответственно. Орбитали атомов углерода в положениях 3 и 5 не участвуют в образовании несвязывающей MO; поэтому в соответствии с методом MOX плотность неспаренного электрона на данных атомах должна быть равна нулю. Ниже на структурных формулах сопоставлены спиновые плотности, рассчитанные методом MOX [т. е. квадраты коэффициентов ■ MO (7.90)], с наблюдаемыми значениями постоянных расщепления на протонах [59]:



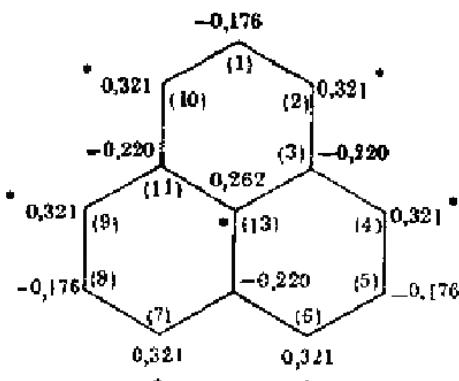
В этом случае экспериментальные данные не согласуются с теоретическим расчетом и указывают на значительное расщепление (т. е. отличную от нуля спиновую плотность) на протонах, присоединенных к атомам углерода в положениях 3 и 5. Такое расхождение является результатом пренебрежения смещением возбужденных и основного состояний. Рассмотрение указанного эффекта приводит к выводу, что ■ бензильном радикале у атомов углерода в положениях 3 и 5 должна быть отрицательная спиновая плотность [60]:



Таким образом, простой метод Хюкеля оказывается неудовлетворительным для расчета спиновой плотности в радикалах нечетных альтернантных ароматических углеводородов. Спиновые плотности ■ таких радикалах следует вычислять по теории Мак-Лечлана или, используя метод ЧПДП.

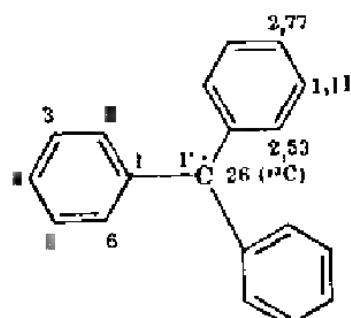
Отрицательные спиновые плотности характерны для радикалов нечетных альтернантных углеводородов. В радикале

перинафтена, например, спиновые плотности, рассчитанные с учетом конфигурационного взаимодействия, имеют следующие значения [61]:



Экспериментально наблюдаемые постоянные взаимодействия с протонами для этого ион-радикала равны  $a_2 = a_4 = a_6 = a_7 = a_9 = a_{10} = 6,29$  Гц,  $a_3 = a_5 = a_8 = 1,805$  Гц [62]. Суммарное расщепление в спектре составляет  $\sum a_i = 49$  Гц — это очень большая величина. Поскольку суммарное расщепление в спектрах ароматических углеводородов обычно близко к 27 Гц, неравенство  $\sum a_i > Q_{\text{СН}}^{\text{H}}$  указывает на вклад атомов с отрицательными спиновыми плотностями.

Примером незаряженных радикалов нечетных альтернантных углеводородов служит трифенилметилен. Это был первый углеводородный радикал, который в 1900 г. открыл Гомберг [63]. Спектр ЭСР трифенилметиля в толуоле очень хорошо разрешен и состоит из 196 компонент сверхтонкой структуры [64]. Соответствующие постоянные взаимодействия рассчитывались при помощи ЭВМ, использованной для расшифровки спектра. Постоянные взаимодействия с протонами были определены также Хайдом [66] методом ДЭЯР. Экспериментальные значения постоянных приведены ниже:



Для вычисления спиновых плотностей необходимо иметь данные о пространственном расположении концов радикала. Представленные в табл. 7.8 значения рассчитаны методом ВС для пло-

ской и пропеллерообразной конфигураций [66]. Данные таблицы показывают, что теория предсказывает отрицательные спиновые плотности в положениях 1, 3 и 5.

Таблица 7.8

Вычисленные значения спиновых плотностей для различных конфигураций трифенилметильного радикала [110—112]

Конформация	Положение атома						
	1'	1	2	3	4	5	6
Плоская	+0,561	-0,230	+0,200	-0,104	+0,182	-0,104	+0,200
Пропеллерообразная	+0,616	-0,226	+0,188	-0,099	+0,175	-0,099	+0,188
Эксперимент ( $Q_{CH}^{II} = 23 \text{ Гс}$ )	0,680	0,137	0,110	0,048	0,120	0,048	0,110

### Радикалы неальтернантных углеводородов

Для неальтернантных углеводородов теорема парности не справедлива. Энергетические уровни хюккелевских MO распределяются несимметрично относительно несвязывающего уровня

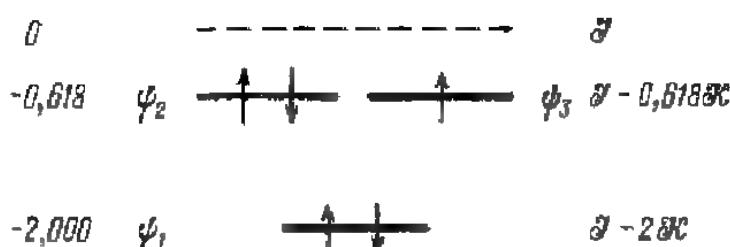
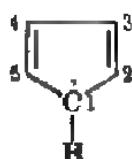


Рис. 7.21. Схема уровней энергии MOX цикlopентадиенильного радикала

с энергией  $E_0 = \mathcal{J}$ . В качестве примера радикалов этого типа рассмотрим цикlopентадиенильный радикал



где  $\phi_0$  — детерминантная волновая функция основного состояния в приближении ВС:

$$\Phi_0 = (7!)^{-\frac{1}{2}} |\phi_1(1) \phi_1(2) \dots \phi_1(6) \phi_4(7)|, \quad (7.102)$$

$\psi_1, \psi_2, \psi_3$  — волновые функции возбужденных конфигураций, а  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  — коэффициенты смешения.

В общем случае в рассматриваемом приближении молекулярные орбитали комбинируют из атомных орбиталей

$$\psi = \sum \lambda_i \phi_i.$$

Поэтому молекулярные спиновые плотности складываются из спиновых плотностей, отвечающих атомным орбиталям:

$$\rho(\mathbf{r}_0) = \sum_{r,s} \phi_r \rho_{rs} \phi_s \quad (7.103)$$

где  $\rho_{rs}$  — элементы матрицы атомных спиновых плотностей, которые имеют вид

$$\rho_{rs} = \lambda_r \lambda_s. \quad (7.104)$$

Спиновая плотность у данного центра  $r$  радикала равна

$$\rho_{rr} = \lambda_r^2.$$

Рассмотренный пример показывает, что методы ВС и Хартри-Фока, в которых полуэмпирически учитываются индуктивные эффекты, по-видимому, вполне пригодны для описания электронного строения радикалов гетероциклических соединений.

## 7.5. РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Химическая реакция сопровождается значительной перестройкой электронной волновой функции и конфигурации ядер реагентов. В процессе реакции обычно одни химические связи разрываются, а другие образуются. Для осуществления реакции необходима определенная энергия, которую в большинстве случаев подводят в виде теплоты, возбуждая трансляционное, колебательное и вращательное движения молекул. Некоторые процессы инициируют при помощи энергии излучения. Обычно реагенты взаимодействуют в своих основных электронных состояниях. Однако при высоких температурах, а также в случае фотохимических и радиационно-химических процессов реагенты могут находиться в электронно-возбужденных состояниях и термодинамически неравновесных условиях.

Практическими характеристиками реакций служат графики зависимости степени превращения от времени, константы скорости и их температурная зависимость. При феноменологической

интерпретации кривых конверсии используют вероятностный подход, согласно которому реакция протекает в результате столкновения молекул реагентов. Константы скорости рассчитывают решая дифференциальные уравнения, полученные в рамках этого подхода [74].

Константа равновесия термически активированной обратимой реакции связана с изменением термодинамической свободной энергии, характеризующей переход от реагентов к продуктам (прямая реакция) [75]:

$$\kappa = \exp \left[ -\frac{\delta F}{kT} \right]. \quad (7.105)$$

Константа скорости реакции определяется разностью свободных энергий переходного и начального состояний:

$$\kappa \sim \exp \left[ -\frac{\delta F^\ddagger}{kT} \right]. \quad (7.106)$$

Изменение свободной энергии реакции выражается через изменение энталпии  $\delta H$  ■ изменение энтропии  $\delta S$  процесса:

$$\delta F = \delta H - T \delta S. \quad (7.107)$$

Аналогично можно записать изменение свободной энергии при образовании переходного состояния

$$\delta F^\ddagger = \delta H^\ddagger - T \delta S^\ddagger, \quad (7.108)$$

где  $T$  — температура, а символ  $^\ddagger$  относится к переходному состоянию реакции. Таким образом, в общем случае константу скорости представляют следующим образом:

$$\kappa = \frac{kT}{h} \exp \left[ \frac{\delta S^\ddagger}{k} \right] \exp \left[ -\frac{\delta H^\ddagger}{kT} \right] \quad (7.109)$$

Следовательно, чтобы соответствующим образом интерпретировать константу скорости, необходимо знать изменение энталпии и энтропии в процессе реакции. Энтропия — сложная функция трансляционного, колебательного и вращательного движений участвующих в реакции молекул. Приближенно ее можно оценить только для простых молекул в газовой фазе. В случае сложных молекул в растворе и даже ■ твердом состоянии изменение энтропии процесса нельзя вычислить, поэтому и рассчитать константу скорости невозможно. Для таких систем обычно рассматривают относительные константы скорости в ряду реакций одинаковых соединений при предположении, что они характеризуются одинаковым изменением энтропии. Отношение констант скоростей в этом случае составляет

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \exp \left[ \frac{\delta H_0^\ddagger - \delta H^\ddagger}{kT} \right] = \exp \left[ -\frac{E_a - E_a^0}{kT} \right], \quad (7.110)$$

Постоянные расщепления на ядрах атомов некоторых замещенных оксифенильных радикалов даны в табл. 7.10.

### Радикал дигидропиразина

Ион-радикал дигидропиразина рассматривается здесь ■ качестве примера соединений, содержащих в кольце гетероатом {72}:



При построении МО гетероциклических соединений кулоновский и обменный интегралы представляют через соответствующие интегралы  $\mathcal{I}_0$  и  $\mathcal{K}_0$  связей C—C:

$$\begin{aligned}\mathcal{I}(N_1) &= \mathcal{I} - 1,2\mathcal{K}_0, \\ \mathcal{K}(C-N) &= 1,2\mathcal{K}_0,\end{aligned}\quad (7.98)$$

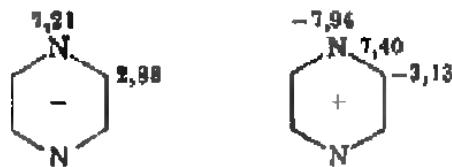
Молекулярные орбитали дигидропиразина, рассчитанные по методу MOX, имеют вид [72]:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 0,517(\varphi_1 + \varphi_4) + 0,341(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_6), \\ \psi_2 &= -0,635(\varphi_1 - \varphi_4) - 0,220(\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_5 + \varphi_6), \\ \psi_3 &= 0,5(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6), \\ \psi_4 &= 0,482(\varphi_1 + \varphi_4) - 0,366(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_6), \\ \psi_5 &= 0,5(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6), \\ \psi_6 &= 0,311(\varphi_1 - \varphi_4) - 0,449(\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_5 + \varphi_6).\end{aligned}\quad (7.99)$$

У анион-радикала неспаренный электрон находится на второй разрыхляющей орбитали, а у катион-радикала — на первой разрыхляющей орбитали. Вычисленные спирновые плотности на атомах азота и углерода имеют следующие значения:

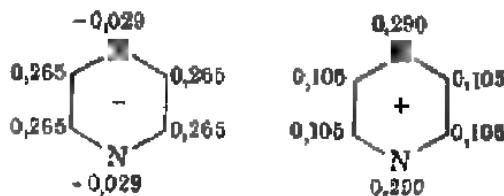


Экспериментальные постоянные сверхтонкого взаимодействия с ядрами этих атомов равны [73]:



Очевидно, что большое расщепление на атоме азота, наблюдаемое в спектре анион-радикала дигидропиразина, не согласуется с результатами расчета спиновой плотности по методу МОХ, согласно которому спиновая плотность у азота равна нулю. Это обусловлено тем, что в простом методе Хюккеля не учитывается конфигурационное взаимодействие, в результате которого смешиваются волновые функции основного состояния и некоторых возбужденных состояний.

Этот эффект очень просто учесть в методе Хартри — Фока. Более точный расчет, включающий рассмотрение конфигурационного взаимодействия, приводит к следующим значениям спиновой плотности:



Постоянную расщепления на атоме азота можно определить по формуле

$$\alpha_N = Q_N^N p_N + 2Q_N^{CN} p_C, \quad (7.100)$$

где  $Q_N^N = 25,53$  Гс,  $Q_N^{CN} = 2,69$  Гс. Вычисленная по формуле (7.100) постоянная расщепления на атоме азота ( $\alpha_N$ ) для катион-радикала дигидропиразина составляет 7,37 Гс, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 7,40 Гс.

При таком подходе различие постоянных расщепления на ядрах азота — положительно и отрицательно заряженных ион-радикалах можно приписать разной степени смешения возбужденных в основном состояний, представив полную волновую функцию цеспаренного электрона в этих радикалах в виде следующих комбинаций:

$$\begin{aligned} \Psi_- &= \psi_0 + \lambda_1^- \psi_1 + \lambda_2^- \psi_2 + \lambda_3^- \psi_3, \\ \Psi_+ &= \psi_0 + \lambda_1^+ \psi_1 + \lambda_2^+ \psi_2 + \lambda_3^+ \psi_3, \end{aligned} \quad (7.101)$$

где  $a_{or}$  — хюккелевский коэффициент при АО атома  $r$  в несвязывающей МО фрагмента R (отдельного атома),  $b_{os}$  имеет аналогичный смысл для остальной части молекулы,  $\mathcal{K}$  — обменивенный интеграл. В случае бензола коэффициенты в несвязывающей МО равны:  $a_{or} = 1$  для фрагмента R (атом углерода) и  $b_{os} = -\frac{1}{3}, \frac{1}{3}$  для двух концевых атомов углерода. Соответствующее изменение  $\pi$ -электронной энергии составляет

$$\Delta E_\pi = -2,308\mathcal{K}.$$

Эта величина примерно равна энергии локализации:

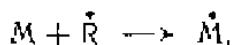
$$E_L \approx -2 \left( \sum_s b_{os} \right) \mathcal{K} = n_r \mathcal{K}, \quad (7.115)$$

где  $n_r = -2 \sum_s b_{os}$  — индекс реакционной способности.

Более точно энергию локализации можно вычислить, рассматривая структуру промежуточного комплекса и вычисляя его полную  $\pi$ -электронную энергию. Описанное выше приближение основано на предположении, согласно которому в теории Хюккеля нечетные альтернативные углеводороды отличаются от четных только наличием несвязывающего уровня. Поэтому при вычислении разности энергий промежуточного и начального состояний учитывается вклад только несвязывающих уровней.

Другой возможный способ расчета энергии локализации основан на том, что изменение электронной структуры молекулы рассматривается как возмущение; соответствующее изменение энергии вычисляют при помощи методов теории возмущений. Возможность применения теории возмущений для решения этой задачи обусловлена тем, что оцениваемое изменение энергии в процессе реакции обычно мало по сравнению с полной электронной энергией системы. Таким образом, в квантовой химии задачи кинетики химической реакции могут быть сформулированы на языке теории возмущений [84].

В соответствии с концепцией энергии локализации должна существовать прямая корреляция между энергией активации реакции  $E_a$  и энергией локализации в переходном комплексе  $E_L$ . Рассмотрим, например, простую реакцию присоединения радикала



где M — ароматическая или алифатическая молекула,  $\dot{R}$  — радикал,  $\dot{M}$  — продукт присоединения радикала к молекуле. График зависимости энергии системы  $M + \dot{R}$  от координаты реакции, т. е. от расстояния между реагентами, схематически изображен на рис. 7.29. На первой стадии реакции, когда реагенты находятся еще достаточно далеко друг от друга, между

ними действует потенциал отталкивания, который возрастает при сближении частиц (участки 1, 2). Движение по этой ветви кривой, очевидно, не приводит к какому-нибудь взаимодействию. Если, однако, взаимодействие между атакующим радикалом и молекулой достаточно велико, атом углерода из состояния  $sp^2$ -гибридизации переходит в состояние  $sp^3$ -гибридизации с образованием локализованной связи, а молекула в целом возбуждается.

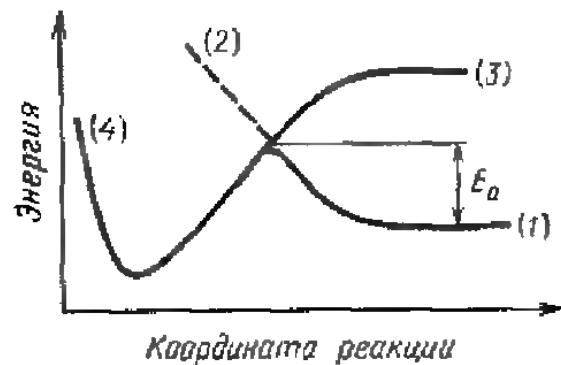


Рис. 7.29. Путь реакции, протекающей через переходное состояние.

*Координата реакции*

В этом случае между реагентами действует потенциал притяжения, которому соответствует участок пути реакции 3—4. Разность между энергиями систем  $M + R$  и  $M^* + R$  (где  $M^*$  — возбужденное состояние) представляет энергию локализации  $E_L$ . Энергия активации реакции, как показывает рис. 7.29, меньше  $E_L$ :

$$E_a = \alpha E_L, \quad \alpha \ll 1,$$

где  $\alpha$  — фактор, зависящий от структуры радикала и молекулы. Согласно закону Аррениуса (7.110),  $-E_a \sim \lg k$  (при постоянной температуре), тогда из приведенного выше соотношения между  $E_a$  и  $E_L$  следует, что

$$E_L \sim -\frac{1}{\alpha} \lg k, \quad (7.116)$$

где  $k$  — константа скорости при фиксированной температуре, причем предполагается, что в ряду однотипных реакций фактор  $\alpha$  представляет постоянную величину. Сопоставление теоретической зависимости (7.116) с экспериментальными данными показано на рис. 7.30 на примере реакций поликлических ароматических углеводородов с радикалом  $\cdot\text{Cl}_3$  [85]. Из линейности корреляции между  $\lg k$  и  $E_{L(\text{эксп})}$  следует, что в данном ряду реакций фактор  $\alpha$  постоянен. Поскольку между  $\lg k$  и индексами максимальной свободной валентности соответствующих молекул наблюдается линейная зависимость (рис. 7.28), минимальные значения энергии локализации должны быть симметричны максимальным значениям индексов свободной валентности. Поэтому обе величины можно использовать для характеристики реакционной способности молекул в реакциях со свободным радикалом.

Корреляция индексов свободной валентности с относительными константами скоростей реакций замещения между радикалами и ароматическими соединениями экспериментально подтверждена [19]. Было показано, что соответствующее соотношение имеет вид

$$\ln(\kappa/\kappa_0) = C(F - F_0), \quad (7.112)$$

где  $\kappa$  и  $\kappa_0$  — константы скоростей двух сравниваемых реакций,  $F$  и  $F_0$  — соответствующие индексы свободной валентности,  $C$  —

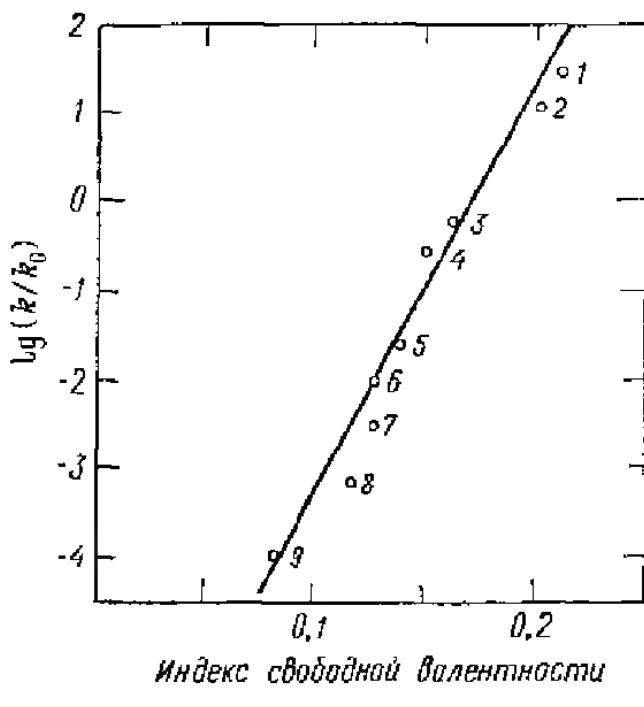


Рис. 7.28. Корреляция между индексами свободной валентности с относительными константами скоростей реакций между ароматическими радикалами и радикалом  $\text{CCl}_3$ .

1 — нафталин; 2 — антрацен; 3 — стильбен; 4 — пирен; 5 — хризен; 6 — нафталин; 7 — фенантрен; 8 — бифенил; 9 — бензол.

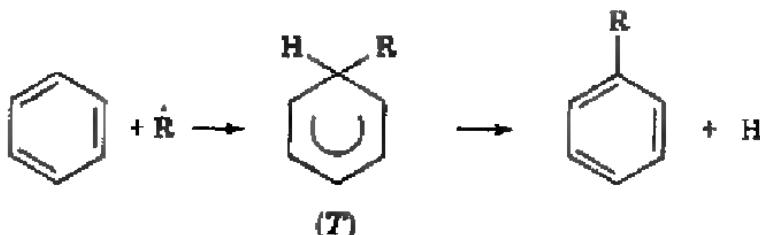
эмпирическая постоянная. В качестве примера на рис. 7.28 приведена полученная экспериментально зависимость между индексами свободной валентности и константами скоростей реакции радикала  $\text{CCl}_3$  с некоторыми ароматическими углеводородами.

### Концепция энергии локализации

Реакции замещения между ароматической молекулой и свободным радикалом протекают через образование промежуточного состояния, в котором радикал просто присоединен к молекуле. Присоединение радикала приводит к значительному изменению распределения  $\pi$ -электронной плотности рассматриваемой

системы по сравнению с ее исходным состоянием. В качестве примера рассмотрим реакцию между молекулой бензола и радикалом  $\text{R}^{\cdot}$  [80].

Данная реакция протекает через промежуточное состояние ( $T$ ), в котором  $\pi$ -электрон атакуемого атома углерода оказывается локализованным, что сопровождается изменением гибридизации углерода от  $sp^2$  до  $sp^3$ :



Образование промежуточного соединения  $T$  влечет за собой изменение энергии системы, получившее название энергия локализации. Существование таких переходных соединений, в которых атакуемый атом имеет локализованные связи, подтверждено экспериментально [81].

Понятие «энергия локализации» было введено в 1942 г. Уэлландом [82]. Основная идея Уэлланда состояла в том, что процессы типа реакций замещения с участием ароматических соединений проходят через образование промежуточного переходного комплекса из реагентов, в котором связывающая реагенты атомная орбиталь атакуемого атома углерода становится локализованной. Энергия локализации определяется как разность

$$E_L = E_T - E_0, \quad (7.113)$$

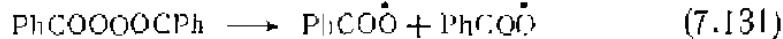
где  $E_T$  —  $\pi$ -энергия переходного комплекса,  $E_0$  — энергия начального состояния. Согласно концепции Уэлланда, в рассматриваемых процессах наиболее вероятна атака таких атомов в молекуле, которым отвечает наименьшая энергия локализации.

В молекуле бензола все положения характеризуются одинаковой энергией локализации.

Энергию локализации четных альтернативных углеводородов (АУ) можно оценить [83], полагая, что при рассмотрении атакуемого атома углерода отдельно от остальной части молекулы четная молекула АУ разбивается на два нейтральных нечетных фрагмента, один из которых представляет отдельный атом углерода ( $R$ ), а другой — остальную часть молекулы ( $S$ ). Изменение  $\pi$ -энергии, сопровождающее этот процесс, равно

$$\Delta E_{\pi} = 2 \left( \sum_{r,s} a_{or} b_{os} \right) \mathcal{H}, \quad (7.114)$$

В данной системе инициирующими являются радикалы  $\dot{R}_{II}$ . Это было показано методом струи [92]. Очень часто в качестве инициаторов используют перекиси, например перекись бензоила. При нагревании или под действием УФ-излучения молекула перекиси распадается на два радикала окиси бензоата

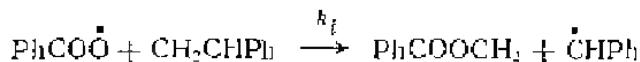


где Ph —  $C_6H_5$ .

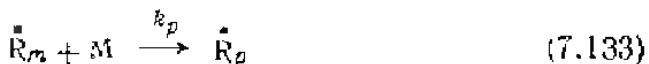
Взаимодействие инициирующих радикалов с молекулами мономера приводит к образованию мономерных радикалов



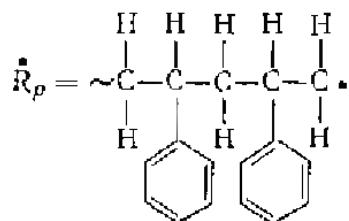
При помощи метода ЭСР можно изучать кинетику этой реакции, поскольку удается одновременно идентифицировать радикалы  $\dot{R}_i$  и  $\dot{R}_m$ . Так, при взаимодействии перекиси бензоила со стиролом получаются мономерные радикалы стирола



На второй стадии образуется растущий радикал



Растущий радикал стирола имеет следующее строение:

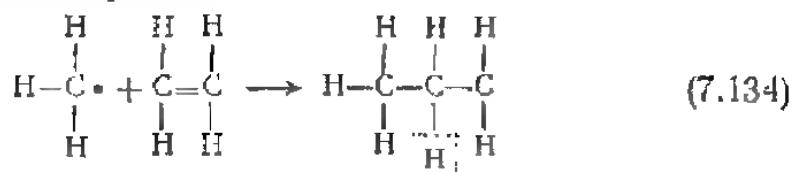


В таких системах неспаренный электрон делокализован на 6–8  $\sigma$ -связях, поэтому растущий радикал можно в принципе отличить от мономерного радикала, используя разность постоянных сверхтонкого расщепления. В случае реакций в жидкостях и растворах при высоком разрешении спектра такая идентификация возможна лишь для некоторых систем. Обычно же исследуемая система содержит слишком много радикалов, образующихся в процессе полимеризации. Отдельные константы скорости трудно определить, поскольку сложно идентифицировать частицы каждого типа. Процессы радикальной полимеризации детально изучил Фишер [92].

Основные принципы квантовой теории были использованы и при рассмотрении процессов радикальной полимеризации. Первую попытку в этом направлении сделал Юнезава и сотр. [93],

которые исследовали сопряжение инициирующего радикала и мономера. В основе их модели лежало представление о том, что неспаренный электрон алифатического радикала находится на  $\pi$ -орбитали и легко участвует в сопряжении с ненасыщенным мономером.

Рассмотрим промежуточную стадию взаимодействия метильных радикалов с молекулой этилена



Энергию делокализации  $E_{im}$  этого интермедиата с сопряженными связями можно вычислить методами теории возмущений. Соответствующая энергия активации полимеризации выражается как

$$E_a = C - E_{im} \quad (7.135)$$

где  $C$  — постоянная. Величина  $E_{im}$  представляет энергию делокализации электрона между атомными  $\pi$ -орбиталями инициирующего радикала ( $i$ ) и мономера ( $m$ ).

Экспериментально показано, что относительные скорости полимеризации разных мономеров соответствуют энергиям делокализации. Изучение сопряжения между инициатором и мономером оказалось полезным и для интерпретации процессов сополимеризации. Установлено, что существует соответствие между относительной реакцией способностью пар мономеров в изменениях энергий сопряжения. Относительная константа скорости процессов сополимеризации, характеризуемая энергиями активации  $E_1$  и  $E_2$ , имеет вид

$$r_{12} = \exp \left[ \frac{E_2 - E_1}{RT} \right]. \quad (7.136)$$

Кавабата и сотр. [94] получили графически почти прямую зависимость  $\ln r_{12}$  от энергии делокализации  $E_{im}$ .

### Общее рассмотрение межмолекулярных взаимодействий в рамках метода МО

Теория МО, которая успешно использовалась для описания электронного строения сложных систем, была применена и для рассмотрения двух реагирующих молекул. Из предыдущего изложения очевидно, что главная проблема, возникающая при изучении реакций, заключается в установлении наиболее вероятной конфигурации переходного состояния реакции.

Общую теорию взаимодействий между двумя реагирующими молекулами, основанную на приближении МО, разработали Фукую и Фуджимото [95]. Для системы из двух молекул А и В гамильтониан записывается в виде

$$\hat{H}_{AB} = \sum_i \hat{H}_i + \sum_{i < i'} \frac{1}{r_{ii'}} + \sum_{k < k'} \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}}, \quad (7.137)$$

где

$$\hat{H}_i = -\frac{\nabla^2(i)}{2} + V_i$$

представляет одноэлектронный оператор энергии  $i$ го электрона, который включает потенциальные энергии, относящиеся к молекулам А и В:

$$V_i = V_A(i) + V_B(i).$$

Потенциальные энергии  $V_A(i)$  и  $V_B(i)$  определяются выражениями

$$V_A(i) = -\sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}}, \quad (7.138)$$

$$V_B(i) = -\sum_b \frac{Z_b}{r_{bi}}. \quad (7.139)$$

В выражениях (7.137) — (7.139)  $r_{ii'}$  — расстояние между электронами  $i$  и  $i'$ ,  $R_{kk'}$  — расстояние между ядрами  $k$  и  $k'$ ,  $r_{ai}$  и  $r_{bi}$  — расстояния от электрона  $i$  до ядер  $a$  и  $b$  соответственно.

Для различных стационарных ядерных конфигураций, которым отвечают комбинации МО атомов А и В, вычисляют следующую разность:

$$\Delta E = E - (E_A + E_B), \quad (7.140)$$

где  $E$  — полная энергия системы АВ,  $E_A$  и  $E_B$  — полные энергии начальных стационарных состояний молекул А и В. Разность  $\Delta E$  можно определить для разных возможных конфигураций, исходя из МО основного и возбужденного состояний. Схематически электронные конфигурации системы А + В изображены на рис. 7.31. Конфигурация основного состояния соответствует невозмущенным молекулам А + В. Однократно возбужденному по отношению к основному состоянию отвечает возбуждение в одной из систем. Конфигурация с переносом заряда характеризуется переносом электрона от одной молекулы к другой. Полную волновую функцию объединенной системы составляют из волновых функций возбужденных конфигураций и конфигураций с переносом заряда в виде слайдеровского определителя. Учет лишь однократно возбужденных конфигураций приводит к выражению для разности  $\Delta E$  следующего вида:

$$\Delta E = E_c + E_{exch} + E_{eht} + E_p, \quad (7.141)$$

где  $E_c$  и  $E_{\text{exch}}$  — энергия кулоновского и обменного взаимодействий,  $E_{\text{exch}}$  — энергия взаимодействия с переносом заряда,  $E_p$  — поляризационный член, описывающий взаимную поляризацию молекул А и В.

Энергия кулоновского взаимодействия приближенно может быть представлена в виде

$$E_c = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{(Z_{\alpha} - N_{\alpha})(Z_{\beta} - N_{\beta})}{R_{\alpha\beta}}, \quad (7.142)$$

где  $Z_{\alpha}$ ,  $Z_{\beta}$  — заряды остовов атомов  $\alpha$  и  $\beta$ ,  $N_{\alpha}$ ,  $N_{\beta}$  — соответствующие заселенности,  $Z_{\alpha} - N_{\alpha}$  — результирующий заряд атома  $\alpha$  системы А.

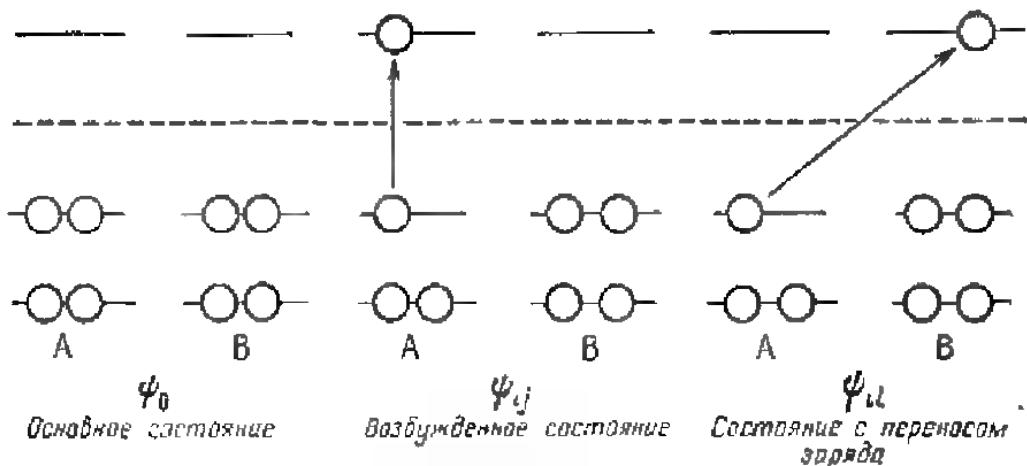


Рис. 7.31. Общая схема основного и возбужденного состояний, а также состояния с переносом заряда, характеризующих реакцию между молекулами А и В [95].

Из выражения (7.142) следует, что энергия кулоновского взаимодействия значительна только для ионов или сильно полярных молекул. В случае незаряженных неполярных частиц это взаимодействие пренебрежимо мало, поскольку результирующие заряды очень невелики.

Энергия обменного взаимодействия пропорциональна квадрату интегралов перекрывания между молекулами А и В. Если рассматривать перекрывание только атомных орбиталей  $s$  и  $s'$  соответственно молекул А и В, выражение для  $E_{\text{exch}}$  принимает вид

$$\begin{aligned} E_{\text{exch}} = & -\frac{1}{8} P_{ss'}^2 P_{ss} P_{ss'} \{ 2v_{ss} + 2v_{s's'} + \langle ss | ss \rangle + \\ & + \langle s's' | s's' \rangle + 2\langle ss | s's' \rangle + P_{ss} [\langle ss | ss \rangle + \\ & + \langle ss | s's' \rangle] + P_{s's} [\langle s's' | s's' \rangle + \langle ss | s's' \rangle] \}, \end{aligned} \quad (7.143)$$

Кристаллах некоторые позиции могут быть не заняты вообще или же некоторые атомы молекулы могут быть расположены не точно в положенных местах (дислокации), наконец, возможно наличие некоторых примесных молекул. Такие нерегулярности кристаллической решетки называют *дефектами решетки*. Дефекты, как было найдено, имеются в достаточно большой концентрации даже у большинства тщательно выращенных совершенных кристаллов [2].

Кристаллы обычно обладают трехмерной трансляционной симметрией. Однако существуют такие кристаллы органических соединений, которые характеризуются лишь двумерной трансляционной симметрией. У этих кристаллов структура элементарной ячейки периодически повторяется только в плоскости, а третье измерение не упорядочено. Их называют жидкими кристаллами, или смектической фазой. Жидкие кристаллы могут характеризоваться вращательным порядком и трансляционной неупорядоченностью. В таких системах ориентирована ось вращения, но трансляционная симметрия отсутствует. Данные кристаллы называют нематической фазой. Эта фаза существует в ограниченном температурном интервале.

### Полиморфизм

Полиморфизм представляет обычное свойство твердого вещества. Свойство полиморфизма состоит в том, что одна и та же система из атомов или молекул может кристаллизоваться в двух или более различных кристаллических решетках с отличающимися физическими и химическими свойствами. Молекулы (или атомы) полиморфного кристалла идентичны в твердой, жидкой или газообразной фазах [3].

При данной температуре в однородной системе должна существовать, вообще говоря, только одна кристаллическая фаза, которая энергетически наиболее выгодна. На практике, однако, очень часто обнаруживают, что разные кристаллические фазы полиморфного вещества сосуществуют одновременно. Данное явление обусловлено тем, что фазовый переход протекает во времени, и скорость процесса может быть очень низкой. По этой причине (что очень важно) органические твердые вещества часто находятся в термодинамически неравновесных, метастабильных состояниях, когда одновременно сосуществуют разные кристаллические фазы. Такое поведение особенно характерно для твердых полимеров.

### Стеклообразные системы

При быстром охлаждении (закаливании) органических жидкостей или растворов можно получить органические стекла. В стеклообразных системах замораживается неупорядоченная

структурой жидкости, и поэтому они не обнаруживают трансляционной симметрии дальнего порядка. Стекла практически никогда не находятся в состоянии термодинамического равновесия — после резкого охлаждения начинается кинетический процесс, приводящий к реорганизации структуры [4]. Неравновесный характер стеклообразных систем демонстрирует рис. 8.1, на котором приведен график зависимости полного объема произвольного органического вещества от температуры. В точке плавления  $T_m$  происходит резкое изменение объема. После быстрого охлаждения наклон кривой изменения объема, свойственный жидкости, остается постоянным до определенной температуры  $T_c$ , при которой структура становится замороженной. Величину  $T_c$  называют температурой конфигурационного перехода. Вещество, замороженное при  $t = T_c$ , не находится в стабильном состоянии. С течением времени оно медленно превращается в метастабильное (стеклообразное состояние). Замороженное вещество называют стеклообразующим [5]. В этом состоянии термодинамический закон равномерного распределения не выполняется — тепловая энергия не распределена поровну между степенями свободы системы. В общем случае термодинамическое уравнение для стеклообразующего состояния имеет следующий вид:

$$f(p, v, T_c^{(1)}, T_c^{(2)}, \dots, T_c^{(n)}) = 0 \quad (8.1)$$

где  $T_c^{(1)}, T_c^{(2)}, \dots, T_c^{(n)}$  — температуры конфигурационных переходов, которые зависят от термической предыстории образца.

При продолжительном хранении стеклообразные материалы могут кристаллизоваться, однако скорость этого процесса исключительно низкая.

Феноменологически стеклообразующее и стеклообразное состояния можно интерпретировать, полагая, что при плавлении кристаллического твердого тела упорядоченная структура разрушается не полностью и только концентрация дефектов резко изменяется. При таком подходе расплав рассматривают как кристаллическую систему, обладающую большой концентрацией дефектов. Резкое охлаждение приводит к замораживанию концентрации дефектов. Это означает, что структура стекла остается в основном такой же, как и жидкости. С течением времени концентрация дефектов уменьшается по мере приближения системы к равновесному состоянию. Следовательно, расположение молекул в жидкостях и стеклах не полностью це упорядочено: в таких системах осуществляется ближний порядок.

Температурная зависимость скорости возникновения дефектов имеет следующий вид [6]:

$$N_d = N_0 \left[ 1 + \exp \left( \frac{E_d}{kT} \right) \right]^{-1}, \quad (8.2)$$

## Г л а в а 8

# ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В предыдущих главах молекулы рассматривались независимо от их окружения; при этом предполагалось, что межмолекулярные взаимодействия пренебрежимо малы по сравнению с энергиями связей. Такой подход очень распространен в химии: считают, что вещество построено из молекул, электронная и ядерная конфигурации которых лишь слегка возмущены их окружением. В соответствии с этой точкой зрения химическая реакция протекает при соударении молекул, т. е. когда взаимодействие между реагентами усиливается. Очевидно, что данная модель хорошо описывает только газы и разбавленные растворы. В конденсированной фазе среднее расстояние между молекулами уменьшается до нескольких ангстрем, так что межмолекулярные взаимодействия увеличиваются. Это приводит к важным эффектам, вследствие которых электронное строение молекул в конденсированной фазе заметно отличается от строения газообразных молекул. Ниже будет показано (разд. 8.2), что классическое представление о молекулах как структурных единицах модифицируется при переходе к органическим соединениям в твердом состоянии. Мы уже убедились (см. гл. 6), что молекулу нельзя рассматривать как простую совокупность атомов — некоторые электроны обобществляются между всеми атомами молекулы, находясь на молекулярных орбиталях. Очень похожая ситуация возникает в молекулярных кристаллах. Некоторые электроны принадлежат всем молекулам кристалла и занимают кристаллические орбитали. Концепция орбиталей кристалла непосредственно следует из квантовохимической теории и позволяет глубже понять химические свойства органических твердых и жидких соединений.

Химия органического твердого состояния имеет большое значение для многих областей науки. Вероятно, впервые это осознали биологи — реакции в конденсированной фазе, очевидно, играют важную роль в поведении живых организмов. Еще больший интерес к химии органического твердого состояния возник в связи с развитием полимерной химии. Например,

реакции деструкции полимеров протекают в твердом состоянии. Прогресс в области фотохимии, радиационной химии и химии космоса также способствовал развитию химии органического твердого состояния.

Квантовая теория твердого тела, особенно металлов и неорганических полупроводников, довольно хорошо разработана [1]. Квантовый подход оказался необходимым для интерпретации основных свойств конденсированной фазы. Фактически быстрое развитие техники полупроводников было бы невозможным без квантовой теории.

Основные идеи квантовой теории твердого тела пытаются использовать и при рассмотрении органических систем. Соответствующую быстро развивающуюся область науки называют квантовой физикой органического твердого состояния. В данной главе изложены лишь те вопросы, которые непосредственно связаны с химическими проблемами. Мы предполагаем здесь показать, почему химические свойства органических соединений в твердом состоянии отличаются от их свойств в газовой фазе или разбавленных растворах. Подробное изложение физики — химии органического твердого состояния можно найти в специальной литературе, приведенной в конце главы.

## 8.1. СТРОЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Химические свойства органических твердых тел определяются в основном их физическими свойствами. Последние в свою очередь связаны со строением молекул. Как упоминалось в гл. 6, симметрия молекулы зависит от симметрии атомных орбиталей. Например, тетраэдрическая симметрия метана — непосредственное следствие тетраэдрической симметрии  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода. Аналогично свойства симметрии кристаллов определяются свойствами симметрии молекуллярных орбиталей. С этой точки зрения все органические твердые вещества должны иметь кристаллическую структуру.

Кристалличность твердого тела означает, что оно характеризуется трансляционной симметрией. В кристаллических соединениях всегда можно выделить группы молекул, которые при простой трансляции могут быть совмещены. Каждую такую группу называют элементарной ячейкой кристалла. Строение элементарной ячейки периодически повторяется по всему кристаллу. Элементарная ячейка может содержать несколько атомов или молекул, образующих структуру определенной симметрии. В совершенных кристаллах все места решетки заняты атомами или молекулами определенного sorta. В реальных

очень упрощенным. В общем случае в системе происходит несколько релаксационных процессов, описываемых функцией распределения времен релаксации. При этом выражения для компонент  $J'$  и  $J''$  принимают вид

$$\begin{aligned} J' &= J_\infty + (J_0 - J_\infty) \int \frac{F(\tau_m)}{1 + \omega^2 \tau_m^2} d\tau_m, \\ J'' &= (J_0 - J_\infty) \int \frac{F(\tau_m) \omega \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2} d\tau_m, \end{aligned} \quad (8.12)$$

где  $F(\tau_m)$  — функция распределения времен релаксации, нормированная на единицу. Поэтому время релаксации, определяемое формулой (8.11), — средняя величина. Реальную функцию

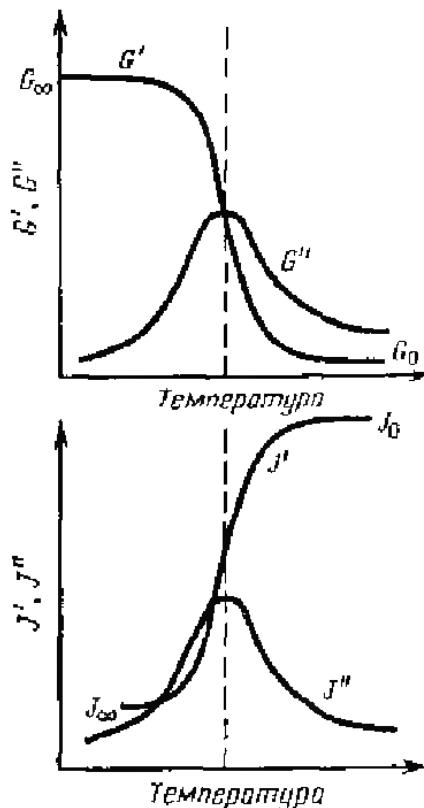


Рис. 8.7. Температурная зависимость компонент  $G'$  и  $G''$  модуля кручения и компонент  $J'$  и  $J''$  в случае одного времени релаксации.

распределения времен механической релаксации можно в принципе определить из анализа релаксационных кривых в разных областях спектра. Практически из спектров можно получить только качественную информацию о форме кривой распределения.

Отклик системы на действие периодического электрического поля характеризуется действительной и мнимой компонентами диэлектрической проницаемости, которые выражаются через  $\epsilon_0$

и  $\epsilon_\infty$  следующим образом:

$$\begin{aligned}\epsilon' &= \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_e^2}, \\ \epsilon'' &= (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\omega \tau_e}{1 + \omega^2 \tau_e^2},\end{aligned}\quad (8.13)$$

где  $\tau_e$  — время диэлектрической релаксации. Экспериментально найдено, что времена диэлектрической и механической релаксаций одинаковы:

$$\tau_m = \tau_e = \tau = \frac{2\pi}{\omega_m}, \quad (8.14)$$

Из формул (8.9) ■ (8.13) следует, что функции отклика твердого тела на воздействие периодического электрического поля и периодической механической силы аналогичны. Оба процесса имеют общий молекулярный механизм — движение молекул или их фрагментов. Для определения времен релаксации необходимо измерить частотную зависимость модуля кручения или диэлектрической проницаемости при фиксированной температуре либо соответствующую температурную зависимость при постоянной частоте. Имея набор таких спектров, можно исследовать связь между  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . В случае процесса с одним временем релаксации зависимость между  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$ , как и следует из (8.13), должна выражаться уравнением окружности в верхней полуплоскости

$$[\epsilon'(\omega) - \epsilon'(\omega_m)]^2 + \epsilon''(\omega)^2 = \epsilon''(\omega_m)^2, \quad (8.15)$$

где  $\omega$  — частота,  $\omega_m$  — резонансная частота при постоянной температуре.

Полукружность, соответствующую уравнению (8.15), называют *диаграммой Коула — Коула* [18].

Наврильяк и Негами [19], рассматривая вместо  $\epsilon$  и  $J$  следующие функции:

$$p^*(\omega) = \frac{\epsilon^*(\omega) - 1}{\epsilon^*(\omega) + 2}, \quad (8.16)$$

$$\delta^*(\omega) = \frac{J^*(\omega) - J_\infty}{J^*(\omega) + \frac{2}{3}J_\infty} \quad (8.17)$$

[где  $p^*(\omega) = p'(\omega) - i p''(\omega)$  и  $\delta^*(\omega) = \delta'(\omega) - i \delta''(\omega)$  называют соответственно комплексной диэлектрической поляризуемостью и комплексной механической деформируемостью], показали, что диаграммы Коула — Коула для процессов механической и диэлектрической релаксаций аналогичны. Диаграммы Коула — Коула для величин  $p'(p'')$  и  $\delta'(\delta'')$ , полученные при исследовании полигидроксибутирата, изображены на рис. 8.8. Как

щение стержня преобразуется в электрический сигнал. Величина результирующего напряжения пропорциональна смещению стержня и, следовательно, изменению объема образца. Образец находится на медной подставке, которую плавно нагревают и охлаждают. Объем непосредственно регистрируют на двухкоординатном самописце. Эта установка очень эффективна при исследовании структурных переходов в органических твердых телах.

Температурную зависимость теплоемкости измеряют методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [15].

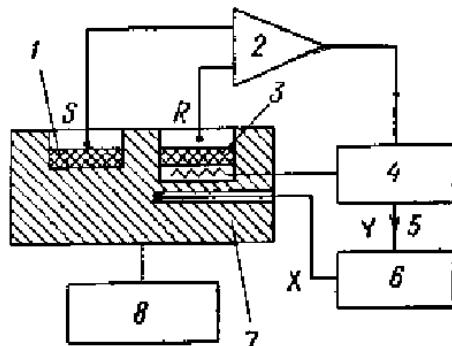


Рис. 8.6. Упрощенная схема дифференциального сканирующего калориметра [15].

1 — стандарт; 2 — дифференциальный усилитель; 3 — образец; 4 — устройство для регулировки нагрева; 5 — нагреватель; 6 — двухкоординатный самописец; 7 — медная подставка; 8 — устройство для программирования температуры.

Схема установки изображена на рис. 8.6. Две ячейки *S* (стандарт) и *R* (образец) подвергаются линейному нагреву с заданной скоростью. Температуру ячеек поддерживают одинаковой при помощи мостовой схемы, в которую включены термопары. Температурную зависимость электрического тока, необходимого для поддержания баланса температур в обеих ячейках, регистрируют на двухкоординатном самописце. Величина регистрируемого тока пропорциональна разности тепловых потоков к образцу и к стандарту.

### Измерение молекулярной подвижности

Замораживание определенных видов движения молекулы или ее фрагментов можно рассматривать как активационный процесс. Полагают, что в твердом теле молекула имеет определенные равновесные положения, между которыми происходят термически активированные переходы. Среднее время жизни такого положения соответствует времени релаксации. Зависимость времени релаксации от температуры определяется формулой общей теории абсолютных скоростей реакций:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (8.8)$$

где *E* — энергия активации соответствующего процесса,  $\delta S$  — изменение энтропии, *T* — температура. Если переход не сопро-

вождается изменением структуры в рассматриваемом интервале температур, то  $\delta S = 0$ . В этом случае энергию активации молекулярного движения можно определить, измеряя температурную зависимость  $\tau$ .

### Механическая релаксация и диэлектрическая релаксация

Непосредственными методами определения времен релаксации являются спектроскопия механической [16] и диэлектрической [17] релаксаций. При помощи этих методов исследуют отклик твердого тела на воздействие периодической механической силы или периодического электрического поля.

Отклик твердого тела на воздействие периодической механической силы описывают комплексной величиной  $J = J' - iJ''$ , которая представляет обратную комплексную жесткость. Действительную часть  $J'$ , характеризующую упругую деформацию на данной частоте, и минимую часть  $J''$ , характеризующую потери механической энергии, выражают в виде

$$\begin{aligned} J' &= J_\infty + \frac{J_0 - J_\infty}{1 + \omega^2 \tau_m^2}, \\ J'' &= \frac{(J_0 - J_\infty) \omega \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2}, \end{aligned} \quad (8.9)$$

где  $\omega$  — угловая частота осциллирующего силового поля,  $J_0$  и  $J_\infty$  — величины, экстраполированные соответственно к циркулярной и бесконечной частотам,  $\tau_m$  — время механической релаксации. Аналогичные соотношения имеют место для компонент модуля кручения

$$\begin{aligned} G' &= G_0 + \frac{(G_\infty - G_0) \omega^2 \tau_m^2}{1 + \omega^2 \tau_m^2}, \\ G'' &= \frac{(G_\infty - G_0) \omega \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Вид функций  $J'(\omega)$ ,  $J''(\omega)$ ,  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  показан на рис. 8.7. Время механической релаксации обратно пропорционально угловой частоте  $\omega_m$ , при которой  $G''(\omega)$  или  $J''(\omega)$  достигают максимума:

$$\tau_m = \frac{2\pi}{\omega_m}. \quad (8.11)$$

Рассмотренный пример, когда молекулярное движение характеризуется только одним временем релаксации, является

При измерении молекулярной подвижности особенно интересно исследование вращения остива, поскольку при этом можно охватить сравнительно широкий интервал частот, от нескольких герц до 100 МГц. Таким способом можно изучать температурную зависимость времени корреляции вида

$$\tau_c = \tau_c^{(0)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (8.25)$$

Из сопоставления времен корреляции с временами диэлектрической и механической релаксаций [30] следует, что

$$\tau_c(\text{ЯМР}) = 0,63\tau, \quad (8.26)$$

где  $\tau \equiv \tau_d = \tau_m$  — время диэлектрической и механической релаксаций. Энергии активации, полученные методом ЯМР и из релаксационных измерений, хорошо согласуются.

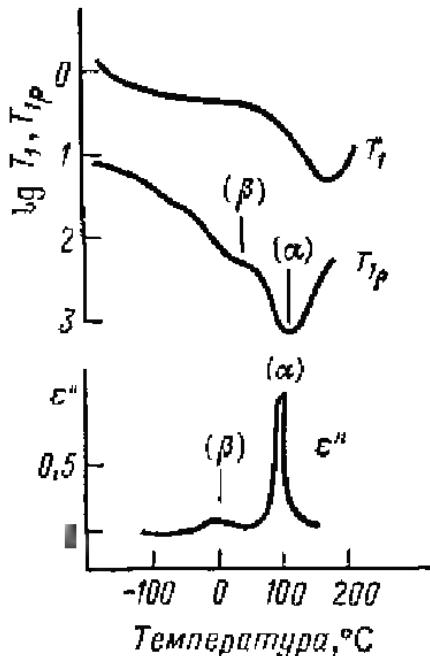


Рис. 8.13. Фазовые переходы в поливинилхлориде, исследованные методом спинового эха ( $T_1$ ,  $T_{1p}$ ; 30 МГц) и методом диэлектрической спектроскопии (0,1 МГц) [31].

В качестве примера на рис. 8.13 показаны графики температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации  $T_{1p}$ , обусловленной вращением скелета [31], времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  и мнимой компоненты  $\epsilon''$  диэлектрической проницаемости [32] для поливинилхлорида. На каждой из приведенных кривых можно обнаружить две области переходов: область  $\alpha$ -перехода, соответствующего стеклованию полимера, и область  $\beta$ -перехода между твердыми фазами. На графиках температуры этих переходов несколько смешены из-за различия частот. Кривая зависимости механических потерь  $G''$  от температуры аналогична приведенному на рис. 8.13 графику  $\epsilon''(T)$ .

Обычно для характеристик переходов между твердыми фазами исследуют зависимости логарифмов времен релаксации, определенных разными методами, от  $1/T$ . Типичные графики, полученные для полиметилметакрилата, показаны на рис. 8.14. Из рисунка видно, что процесс стеклования этого полимера характеризуется нелинейной зависимостью  $\lg \tau$  от  $1/T$ , однако в случае других переходов эта зависимость линейная. Подобные

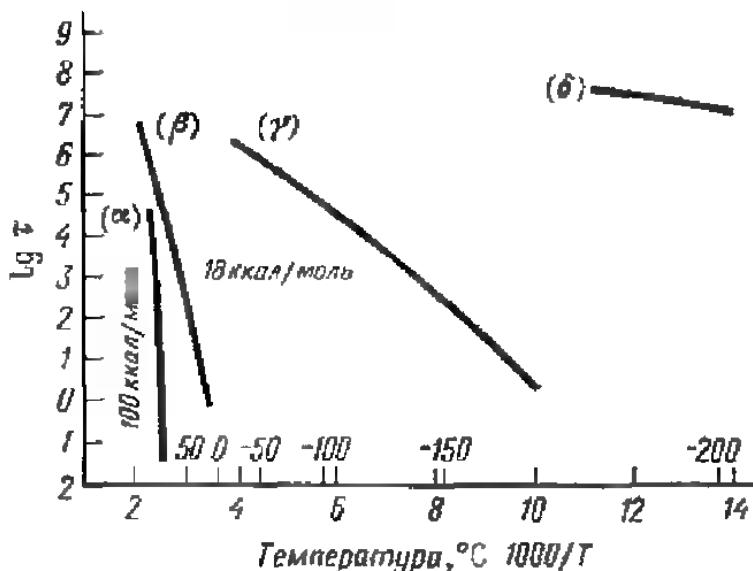


Рис. 8.14. Зависимость времен релаксации от обратной температуры для полиметилметакрилата.

температурные зависимости обычны для пластиков: процесс стеклования сопровождается структурными изменениями, однако остальные переходы связаны только с размораживанием различных динамических степеней свободы.

### Прочие методы

Как видно из предыдущих примеров, основными методами определения молекулярной подвижности в органических твердых телах являются дилатометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, диэлектрическая спектроскопия, спектроскопия механической релаксации — метод спинового эха спектроскопии ЯМР. В специальных случаях проводились и другие эксперименты, которые кратко описаны ниже.

Если исследуемая система содержит «мессбауэровские» ядра (см. гл. 5), молекулярную подвижность можно исследовать при помощи ядерной гамма-резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра). Такой метод используется в случае металлоорганических соединений. Структурные переходы также наблюдаются в спектрах аннигиляции позитронов (см. гл. 3) — органических

твердых телах. Установлено, что аннигиляция позитронов зависит от концентрации дефектов, т. е. от изменения свободного объема исследуемого твердого тела. Это показывает рис. 8.15, на котором изображена температурная зависимость долгоживущей компоненты ( $\tau_2$ ) позитронного полураспада, наблюдаемого в холестерилбензоате при повышении и понижении температуры [33]. Это соединение образует нематическую фазу (жидкий кристалл). Резкое увеличение  $\tau_2$ , происходящее при

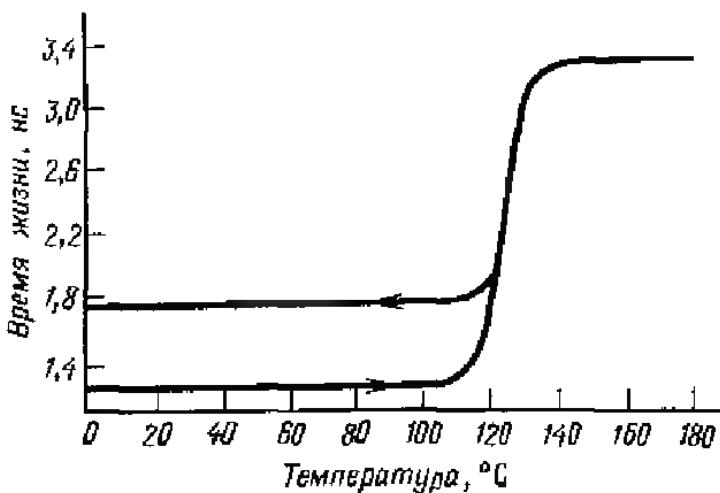


Рис. 8.15. Аннигиляция позитронов в жидкокристаллическом холестерилбензоате [33].

125 °C, соответствует переходу между смектической и нематической фазами, который сопровождается изменением свободного объема.

В органических твердых телах, содержащих свободные радикалы, молекулярную подвижность можно измерять методом ЭСР, поскольку ширина линий в спектрах ЭСР зависит от динамического усреднения диполь-дипольных взаимодействий. В исследуемую систему можно ввести также парамагнитные ионы или стабильные свободные радикалы, используя их затем как парамагнитные метки [34].

Рассмотренный в гл. 3 метод измерения токов деполяризации также используют для изучения переходов. Эти токи возникают главным образом вследствие деполяризации диполей максвелл-вагнеровского типа, образованных на дефектах решетки. Изменение концентрации дефектов, следовательно, приводит к появлению пиков на кривой тока деполяризации. Показано [35], что эти пики соответствуют областям переходов, обнаруживаемых при релаксационных измерениях и методом ЯМР.

В некоторой степени аналогичный метод заключается в измерении интенсивности излучения, возникающего при реком-

бинации электронов и дырок (см. гл. 3). Интенсивность люминесцентного излучения рекомбинации исследуют в зависимости от температуры. Данный метод называют *радиотермолюминесценцией*, поскольку образец сначала облучают при низкой температуре, чтобы заполнить ловушки электронами, ■ затем нагревают, измеряя интенсивность испускаемого излучения при разных температурах [36]. При фазовых переходах, когда изменяется концентрация дефектов, происходит увеличение потока электронов, испускаемых ловушками, что приводит к появлению максимума на кривой интенсивности.

### Многокомпонентные системы

В химии редко имеют дело с однокомпонентными органическими системами. В твердом веществе, как правило, присутствуют примеси, инициаторы, ингибиторы или другие компоненты. Эти аддукты сильно влияют на строение органических твердых соединений. Выше было показано, что органические системы практически никогда не находятся в состоянии термодинамического равновесия в строгом смысле этого слова. Следовательно, можно ожидать, что даже небольшие количества примеси могут привести к существенному изменению структуры. Природа данного эффекта еще не вполне понятна.

Свойства многокомпонентных органических твердых веществ во многих отношениях аналогичны свойствам металлов и сплавов, которые довольно детально изучены. При смешивании двух кристаллических органических соединений температура смеси, как правило, уменьшается точно так же, как в случае сплавов, образующих эвтектические структуры [37]. Значительную информацию о многокомпонентных системах можно получить из диаграмм состояния, получаемых путем измерения зависимости температур плавления и затвердевания от состава смеси. Типичная диаграмма состояния для смеси N-винилсукицинимида и сукицинимида приведена на рис. 8.16 [38]. Из этой диаграммы видно, что температура плавления смеси имеет минимум в точке E, называемой эвтектической точкой. В этом отношении рассматриваемая система очень похожа на сплавы — возникновение эвтектической структуры происходит при таком составе смеси, когда компоненты перемещиваются между собой наилучшим образом. В самом деле, при других составах смесей в образце обнаруживаются большие кристаллы отдельных соединений, тогда как в эвтектической смеси хорошо перемешаны небольшие кристаллы обеих компонент.

В таких эвтектических смесях реакции, например твердофазные процессы полимеризации, протекают исключительно быстро, иногда даже быстрее, чем в жидкой фазе. Как было

Изменение колебательной энергии при возбуждении составляет

$$\Delta E = \frac{1}{2} k \Delta R_A^2. \quad (8.41)$$

Данную величину можно рассматривать в качестве энергии связи экситона, поскольку при переносе энергии возбуждения от А

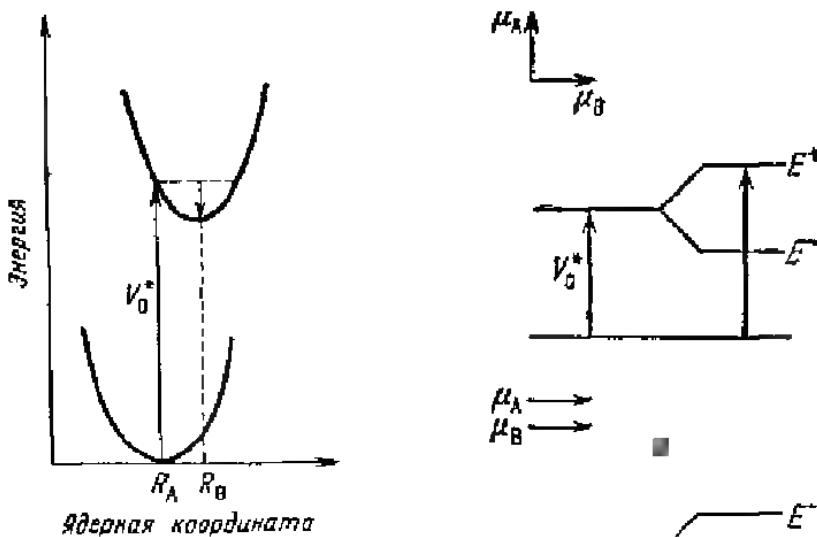
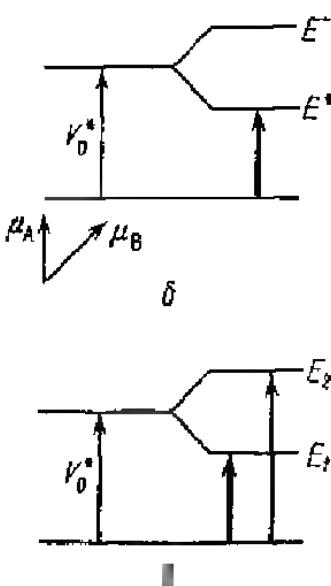


Рис. 8.19 Электронное возбуждение димера, состоящего из молекул А и В

Рис. 8.20. Расщепление энергетических уровней возбужденного димера в зависимости от взаимной ориентации дипольных моментов.  
а—гипсохромный сдвиг; б—батохромный сдвиг; в—лавыдовское расщепление.



к В должно происходить уменьшение равновесной координаты положения молекулы А от  $R_A^0$  до  $R_A^{0*}$  и увеличение координаты положения молекулы В от  $R_B^0$  до  $R_B^{0*}$ , что сопровождается изменением колебательной энергии на величину  $\Delta E$ . Это означает, что молекулы А и В должны совершать колебания в противоположных фазах. Таким образом, перенос экситона связан только с антисимметричным колебанием; симметричная мода,

характеризующая колебание молекул А и В в фазе, не приводит к переносу возбуждения.

В зависимости от соотношения между  $\Delta E$  и энергией обменного взаимодействия  $E_{\text{exch}}(R)$  различают следующие два случая сильное экзитонное взаимодействие между молекулами А и В если  $\Delta E \gg E_{\text{exch}}(R)$ , и слабое экзитонное взаимодействие при условии, что  $\Delta E \ll E_{\text{exch}}(R)$ . Соответствующие энергии экзитонных состояний можно представить как

$$E^{\pm} = V_0^* \pm E_{\text{exch}}(R) |\varphi(R)|^2. \quad (8.42)$$

В системе с сильным взаимодействием ( $|\varphi(R)|^2 \approx 1$ ) обменную энергию можно вычислить через дипольные моменты перехода. Если моменты перехода отдельных молекул взаимно перпендикулярны, то

$$E_{\text{exch}}(R) \approx -2 \frac{|\mu_{AB}|^2}{R^3}, \quad (\mu_A \perp \mu_B). \quad (8.43)$$

При параллельной ориентации моментов

$$E_{\text{exch}}(R) \approx \frac{|\mu_{AB}|^2}{R^3}. \quad (\mu_A \parallel \mu_B), \quad (8.44)$$

где  $\mu_{AB}$  — момент перехода, соответствующий димеру АВ, т. е.

$$\mu_{AB}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi_A \Psi_B | \hat{\mu}_A + \hat{\mu}_B | \Psi_A^* \Psi_B + \Psi_A \Psi_B^* \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_A + \mu_B), \quad (8.45)$$

$$\mu_{AB}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_A - \mu_B). \quad (8.46)$$

В формулах (8.45) и (8.46)  $\mu_A = \langle \Psi_A | \hat{\mu}_A | \Psi_A \rangle$ ,  $\mu_B = \langle \Psi_B | \hat{\mu}_B | \Psi_B \rangle$ , где  $\hat{\mu}_A$  и  $\hat{\mu}_B$  — операторы дипольных моментов молекул А и В.

Диаграммы расщепления энергетических уровней димера при перпендикулярной, параллельной и произвольной ориентациях моментов приведены на рис. 8.20.

При перпендикулярной и параллельной ориентации моментов разрешены переходы только в состояние  $E^+$ . Это означает, что спектральная линия димера смешена в область более длинных или более коротких длин волн (таксохромный и батохромный сдвиги) соответственно. Однако в случае произвольной ориентации  $\mu_A$  и  $\mu_B$  разрешены оба типа переходов. Тогда расщепление отдельной спектральной линии на дублет обусловлено образованием димера и представляет давыдовское расщепление. В общем случае, если центры решетки многокомпонентных агрегатов и кристаллов не обладают трансляционной симметрией, ориентация моментов произвольна. Когда элементарная ячейка включает два центра, соответствующие полосы спектра расщепляются на дублеты. Линии, соответствующие трансляционно-эквивалентным местам решетки, только сдвигаются по отноше-

нию ■ их положению ■ спектре газообразных молекул. Эти признаки позволяют достаточно точно интерпретировать экспериментальные спектры молекулярных кристаллов, когда строение исследуемого кристалла неизвестно.

### Экситон Ванье

В рассмотренной выше теории экситонов Френкеля принималось во внимание лишь слабое межмолекулярное взаимодействие и не учитывались эффекты переноса заряда. Однако ■ случае некоторых электрически ненасыщенных кристаллов



Рис. 8.21. Волновые функции экситона, построенные из  $p$ -орбитали электрона ■  $d$ -орбитали дырки.

(главным образом ионных) и полупроводников процессы возбуждения приводят к образованию пары электрон — дырка вследствие переноса электрона из валентной зоны в зону проводимости (см. гл. 3). Теория таких возбужденных состояний была развита Ванье [46] на основе представления о парах электрон — дырка (экситоны Ванье). В твердых телах пары электрон — дырка могут образовывать водородоподобные системы, аналогично тому, как из пары электрон — позитрон образуется ион позитрония (см. гл. 3). Однако в кристалле движение электронов и дырок может быть некоррелированным, что обуславливает перенос заряда. В случае линейного расположения молекул такие процессы переноса можно изобразить при помощи следующих схем:

- a)  $M^\pm M M \dots M, \quad \Psi_1^* \Psi_2 \dots \Psi_N,$   
 $M M^\pm M \dots M, \quad \Psi_1 \Psi_2^* \dots \Psi_N;$
- b)  $M^+ M^- M \dots M, \quad \Psi_1^+ \Psi_2^- \dots \Psi_N,$   
 $M^+ M M^- \dots M, \quad \Psi_1^+ \Psi_2 \Psi_3^- \dots \Psi_N;$

знаки «+» и «—» относятся соответственно к дыркам и электронам. Схема (а) представляет коррелированное движение пары электрон — дырка, т. е. перенос энергии возбуждения; схема (б) — перенос заряда, т. е. некоррелированное движение электронов и дырок.

Экситон Ванье «конструируют» из  $d$ -орбитали дырки и  $p$ -орбитали электрона, как показано на рис. 8.21. Эффективный га-

мультоплан взаимодействующей пары электрон — дырка имеет вид

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{(\tau_e - \tau_h) \epsilon}, \quad (8.47)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $\tau_e$  и  $\tau_h$  — векторы координат электрона и дырки соответственно,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$  — их эффективные массы (см. гл. 3). В выражении для энергии кулоновского взаимодействия необходимо учитывать диэлектрическую проницаемость, поскольку поляризуемость среды, в которой находятся молекулы, изменяет электрическое поле между электроном и дыркой.

В результате решения соответствующего уравнения Шредингера получаем энергию экситонов Ванье:

$$E_{\text{exc}} = E_g - \frac{m_{\text{exc}}^* (e^2/\epsilon)^2}{2\hbar^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}, \quad (8.48)$$

где  $m_{\text{exc}}^*$  — приведенная масса экситона, обратная величина которой равна

$$\frac{1}{m_{\text{exc}}^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*};$$

$K$  — волновой вектор экситона;  $n$  — квантовое число, принимющее значения 1, 2, 3, ... ;  $E_g$  — энергетическая щель, т. е. расстояние между зоной проводимости и валентной зоной.

Радиус экситона Ванье определяется выражением

$$r_0(\text{exc}) = \frac{n^2 \hbar^2}{m_{\text{exc}}^* (e^2/\epsilon)} \quad (8.49)$$

представляет наиболее вероятное расстояние между электроном и дыркой в кристалле. Зависимость этой величины от структуры кристалла выражается через приведенную эффективную массу экситона ( $m_{\text{exc}}^*$ ) и диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ). У полупроводников радиус экситона Ванье по порядку величины составляет 100 Å. Согласно теории Френкеля, переход электрона с одной молекулярной или атомной орбитали на другую МО или АО также можно рассматривать как процесс образования «дырки» на первоначальном месте. Однако в этом случае эффективное расстояние между электроном и дыркой находится в пределах молекулярных размеров. Это означает, что в теории Френкеля экситон прочно связывается с молекулой, т. е. межмолекулярные взаимодействия настолько слабые, что молекулы можно рассматривать как самостоятельные системы. Такой подход называют *приближением сильной связи*.

рис. 8.24. В первом случае происходит ионизация экситона и образование пары электрон — дырка. Если такое твердое тело поместить во внешнее электрическое поле, электрон и дырка будут двигаться в противоположных направлениях, что приведет к появлению тока. На основе этого механизма объясняют возникновение носителей заряда при освещении твердых тел (фотопроводимость).

Во втором случае эффективный потенциал дефекта более глубокий, чем периодический. Такой дефект может захватить

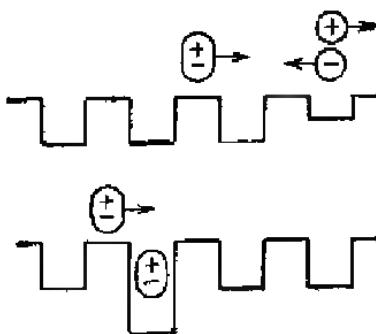


Рис. 8.24. Типы дефектов решетки, на которых происходит захват и ионизация экситонов.

(локализовать) экситон. Из локализованного состояния экситон при нагревании может снова возбудиться или испустить избыточную энергию и исчезнуть. Следовательно, при облучении твердого тела не проходят процессы образования, аннигиляции, захвата и ионизации экситонов. Более того, образование экситонов, вообще говоря, может происходить при рекомбинации электронов и дырок. Такой процесс был исследован экспериментально: при инжектировании в молекулярный кристалл (состоящий из молекул антрацена) электронов и дырок возникает люминесценция, обусловленная образующимися экситонами [53]. Аналогичное люминесцентное свечение наблюдают при высвобождении захваченных электронов и дырок и их рекомбинации [54].

Теоретическое рассмотрение процессов с участием экситонов обычно связано с решением формальных кинетических уравнений, которые содержат члены, учитывающие рекомбинацию и захват экситонов. С точки зрения химии здесь существенны два обстоятельства.

1. Если реальное твердое тело поместить в электромагнитное поле, возбуждение может возникнуть не только в произвольных участках кристалла, но и сконцентрироваться, локализоваться, на вполне определенных местах, где нарушена периодичность структуры. Таких мест, очевидно, больше на поверхности кристаллов. Важно, что при этом всегда следует ожидать обра-

зования свободных носителей заряда — электронов и дырок. Химические свойства электронов и дырок в твердых телах пока еще не изучены (см. гл. 3).

2. Как мы уже знаем из гл. 3, в органических твердых телах всегда имеются в некотором количестве захваченные электроны (и, возможно, дырки), которые могут быть высвобождены при поглощении тепловой энергии. Рекомбинация электронов и дырок приводит к образованию экситонов. Поэтому при нагревании реального твердого тела даже без использования какой либо внешней энергии возбуждения в нем могут возникать экситоны. Следовательно, вообще говоря, возможна корреляция между реакциями, инициированными при помощи тепловой энергии и энергии излучения. Химия таких процессов еще не исследовалась, хотя основные физические закономерности уже установлены и подтверждены экспериментально.

### 8.3. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

Основное различие между свойствами газов и разбавленных растворов, с одной стороны, и веществом в конденсированном состоянии, с другой, состоит в том, что в последнем случае перенос полученной энергии от одной молекулы к другим, даже удаленным молекулам может быть осуществлен не в результате столкновения. В твердом теле энергия возбуждения, как указывалось в разд. 8.2, распределяется между многими молекулами. Возбуждение отдельной молекулы твердого тела, согласно теории экситонов, рассматривать также бессмысленно, как и возбуждение отдельного атома молекулы. Очень важно выяснить, что происходит с энергией, которую получило твердое тело. Очевидно, что имеются две основные возможности. Энергия возбуждения либо излучается (путем фосфоресценции, флуоресценции, люминесценции), либо остается в твердом теле в форме тепла (механическая энергия) или химической энергии. Для исследования процессов переноса энергии наиболее важны те случаи, когда энергия возбуждения частично излучается из системы. С точки зрения химии самыми интересными являются безызлучательные переходы.

Твердое тело можно перевести в возбужденное состояние разными способами: при помощи химической или механической энергии, световой энергии или излучения высокой энергии, ударных волн и т. д. В этом разделе рассматривается возбуждение твердого тела при помощи энергии излучения, а также обсуждаются основные механизмы обратного излучения части энергии возбуждения. Процессы переноса энергии в органических твердых телах в большинстве случаев можно описать, рассматривая

локализованные возбуждения. Такой подход основан на концепции френкелевских экситонов, согласно которой волновые функции экситонных состояний строят в виде линейных комбинаций локализованных орбиталей. Следует, однако, иметь в виду, что данное представление — только способ введения приближения; возбуждение всегда необходимо рассматривать как коллективное свойство твердого тела.

Поглощаемая твердым телом энергия излучения источника возбуждения никогда полностью не излучается ■ обратном про-

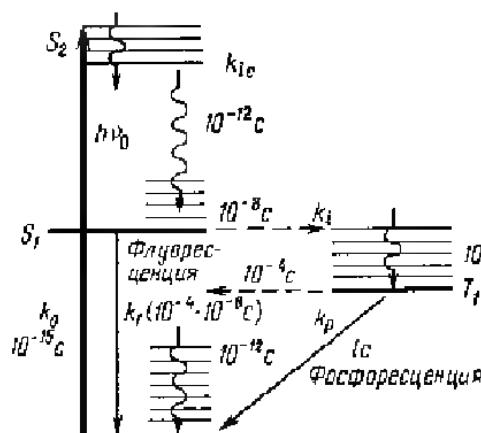


Рис. 8.25. Элементарные процессы дезактивации возбужденной молекулы.

$k_0$  — возбуждение;  $k_{ic}$  — внутренняя конверсия,  $k_i$  — переход между термами в точке пересечения;  $k_f$  — флуоресценция;  $k_p$  — фосфоресценция.

цессе, т. е. длина волны испускаемого (вторичного) излучения всегда больше, чем длина волны возбуждающего (первичного) излучения. Причина этого явления очевидна. Электрон отдельной молекулы возбуждается на определенный энергетический уровень, как показано на рис. 8.25. Вероятность испускания с того же уровня (резонансное излучение) незначительна в результате взаимодействий с окружением. Резонансное излучение со средним временем жизни  $10^{-8}$  с было обнаружено только в газах при низких давлениях. Продолжительность самого процесса поглощения оценивается в  $10^{-15}$  с [55].

Изображенный на рис. 8.25 другой путь рассматриваемого процесса состоит в том, что электрон, возбужденный на синглетный молекулярный уровень  $S_2$ , переходит путем внутренней конверсии на более низкий по энергии синглетный уровень  $S_1$ . Последующий переход в основное состояние с уровня  $S_1$  сопровождается испусканием излучения более низкой частоты, чем у возбуждающего излучения. Такой процесс называют флуоресценцией. Среднее время жизни возбужденного состояния при флуоресценции составляет  $10^{-4} — 10^{-8}$  с; время, необходимое для внутренней конверсии, имеет величину порядка  $10^{-12}$  с. Внутренняя конверсия весьма характерна для твердых тел и жидкостей

Флуоресцентная эмиссия практически всегда происходит с низшего энергетического уровня независимо от того, насколько высока частота возбуждающего излучения.

Кроме того, в молекуле возможны безызлучательные переходы между синглетным и триплетным энергетическими состояниями. Такие процессы происходят в точке пересечения термов. Электрон, возбужденный на синглетный уровень  $S_2$ , может безызлучательно перейти в триплетное состояние  $T_1$ . Время, необходимое для этого перехода, составляет  $\sim 10^{-8}$  с. Находясь на этом уровне, электрон может совершить либо другой безызлучательный переход на энергетический уровень основного состояния, либо непосредственный переход в основное состояние, сопровождаемый испусканием излучения. Вероятность дипольного перехода между триплетным и синглетным состояниями низка, а соответствующее время перехода велико, порядка нескольких секунд. Такой процесс называют *фосфоресценцией*.

Теорию элементарных процессов в изолированной молекуле можно применить и для описания переходов в органических твердых телах, рассматривая колективные экситонные состояния вместо молекулярных. Например, из представления об экситонах непосредственно следует, что безызлучательный переход в твердом теле, происходящий в точке пересечения термов, обычно представляет переход между колективными синглетным и триплетным состояниями, которые, конечно, не являются состояниями одной и той же молекулы. Полуклассически этот процесс можно интерпретировать как миграцию энергии возбуждения от молекулы к молекуле. Экспериментально такие переходы изучают, вводя в решетку «чужие» молекулы, которые отличаются от молекул матрицы тем, что характеризуются более низко расположеными молекулярными орбиталами или экситонными состояниями. В таких экспериментах чужие молекулы играют роль детекторов энергии возбуждения за счет своей способности флуоресцировать или фосфоресцировать.

### Дипольный резонансный перенос энергии

Полуклассическая теория резонансного переноса энергии между молекулами, находящимися на расстоянии, меньшем длины волны возбуждающего излучения, была развита Фёрстером [56]. Согласно этой теории, молекулы рассматривают как осцилляторы, взаимодействующие между собой путем электрических диполь-дипольных или мультидипольных сил более высокого порядка. Для осуществления резонансного переноса энергии необходимо, чтобы эмиссионный спектр донорной молекулы перекрывался, по крайней мере частично, со спектром поглощения акцепторной молекулы. Тогда создаваемое донорной молекулой

где  $N$  — концентрация триплетных экситонов,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $I_0$  — интенсивность падающего излучения,  $k_1$  — константа скорости мономолекулярного распада экситонов,  $k_2$  — константа скорости бимолекулярного распада экситонов,  $|j|$  — плотность потока экситонов. Компонента  $j_r$  плотности потока имеет вид

$$j_r = \sum_i D_{ir} \frac{\partial N}{\partial x_i}, \quad (8.65)$$

где  $D_{ir}$  — коэффициент диффузии в направлении  $x_i$ . Таким образом, формальные кинетические уравнения, описывающие перенос экситонов, такие же, как для химических реакций. Константы скорости можно определить, измеряя полную интенсивность флуоресцентного спектра в зависимости от интенсивности падающего излучения при постоянном освещении в широком интервале.

Интенсивность флуоресцирующего излучения выражается через  $I_0$  следующим образом:

$$I_F = \begin{cases} \frac{\alpha k_2^2}{2k_1^2} I_0^2 & \text{(при низких значениях } I_0), \\ \frac{\alpha}{2} I_0 & \text{(при высоких значениях } I_0), \end{cases} \quad (8.66)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения.

Используя уравнение стационарности

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \operatorname{div} j = 0 \quad (8.67)$$

и уравнения (8.64) — (8.66), можно вычислить константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ . Например, в случае антрацена ( $\alpha = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ) при использовании излучения лазера с длиной волны 6943 Å константы  $k_1$  и  $k_2$  соответственно равны  $100 \text{ с}^{-1}$  и  $2.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  [62].

Коэффициенты диффузии можно измерить при помощи метода пространственного прерывания [64], аналогичного методу частотного прерывания. Применимому для определения времени жизни. На кристалл направляют узкое световое пятно, радиус которого непрерывно увеличивают, поддерживая постоянной полную интенсивность излучения. Такой эксперимент может быть проведен только при когерентном излучении лазера, которое удается очень хорошо сколлимировать. Результирующую интенсивность голубого флуоресцентного свечения регистрируют в зависимости от площади освещаемого пятна. Если радиус пятна мал по сравнению со средней диффузационной длиной триплетных экситонов, интегральная интенсивность флуоресценции

не будет зависеть от площади освещаемого пятна, поскольку многие экситоны будут диффундировать из освещенной области. Если диффузионная длина по порядку величины совпадет с радиусом светового пятна, интенсивность голубого флуоресцентного свечения будет сильно зависеть от площади этого пятна. Наконец, в том случае, когда радиус освещенной площади намного превышает диффузионную длину экситона, результатирующая интенсивность голубого свечения будет пропорциональна величине освещенной площади, поскольку большинство образующихся экситонов находится в области светового пятна.

При значениях радиуса светового пятна, не слишком превышающих диффузионную длину экситонов, в уравнении (8.64) величину  $\alpha I$  следует заменить на функцию источника  $S(r)$ . Найденная из анализа экспериментальных данных эта функция имеет вид [61]

$$\begin{aligned} S(r) &= S(0) \left[ \sin\left(\frac{\pi r}{R_0}\right) / \frac{\pi r}{R_0} \right]^2, \quad r < R_0, \\ S(r) &= 0, \quad r > R_0, \end{aligned} \quad (8.68)$$

где  $S(0)$  — постоянная,  $r$  — расстояние между рассматриваемой точкой и центром освещенной площади,  $R_0$  — диаметр светового пятна.

В идеализированном случае кристаллической пластины, освещаемой однородным световым потоком  $S = \alpha I$ , уравнение диффузии принимает вид

$$\alpha I - k_I N + D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} = 0. \quad (8.69)$$

Решение уравнения (8.69) приводит к следующему выражению для суммарного потока «голубых» фотонов:

$$F = \frac{k_I \alpha^2 I_0^2 L}{2k_I^2} \left\{ d - \frac{3}{2} \left( \frac{k_I}{D} \right)^{1/2} + \exp \left[ - \left( \frac{k_I}{D} \right)^{1/2} \right] \frac{3}{2} \left( \frac{k_I}{D} \right)^{1/2} + \frac{d}{2} \right\}, \quad (8.70)$$

где  $L$  — длина и  $d$  — толщина освещенной пластины.

Из формулы (8.70) следует, что поток фотонов флуоресцентного излучения пропорционален квадрату интенсивности падающего излучения даже в том случае, когда пространственное распределение триплетных экситонов контролируется диффузией. Показано, что выражение (8.70) справедливо и при неоднородном освещении; в этом случае под величиной  $d$  следует понимать эффективную толщину пластины.

В результате исследования диффузии триплетных экситонов по методу пространственного прерывания установлено, что коэффициент диффузии в кристаллах антрацена является изотроп-

ным и равен  $D = (2.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с [61]; это значение хорошо согласуется с теоретическими оценками по модели скачков ( $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с). Следовательно, миграция триплетных экситонов в кристаллах антрацена протекает некогерентно по механизму диффузионного типа, т. е. путем случайных блужданий от одной молекулы к другой. Этот вывод подтверждается также спектроскопическими измерениями — в спектрах поглощения и фосфоресценции молекулярных кристаллов наблюдают полосы, обнаруживающие колебательное расщепление [65]. Если бы в таких твердых телах экситоны могли перемещаться когерентно, как волновые пакеты, расщепление не должно было бы наблюдаться, поскольку возможно усреднение колебательных состояний индивидуальных молекул.

### Изучение триплетных экситонов методом ЭСР

Триплетное состояние, в котором спины двух электронов параллельны, является парамагнитным. Поэтому триплетные экситоны можно рассматривать как парамагнитные частицы с временем жизни порядка нескольких секунд. Такие частицы дают сигнал ЭСР при непрерывном освещении твердого тела. Возбужденная в триплетное состояние молекула отличается от свободного радикала, поскольку суммарный эффективный спин системы из двух электронов с параллельно ориентированными спинами равен единице. Спиновый гамильтониан триплетного состояния в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием имеет вид [66]

$$\hat{H} = \mu_0 g \mathcal{H} \hat{\mathbf{S}} + 4\mu_0 \frac{\hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2}{r^3} - \frac{3(r\hat{\mathbf{S}}_1)(r\hat{\mathbf{S}}_2)}{r^5}, \quad (8.71)$$

где  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $\mathcal{H}$  — тензор спектроскопического расщепления,  $\mathcal{H}$  — внешнее магнитное поле.  $\hat{\mathbf{S}}$  — оператор полного эффективного спина,  $\hat{\mathbf{S}}_1$  и  $\hat{\mathbf{S}}_2$  — операторы спинов отдельных электронов,  $r$  — расстояние между электронами. Результирующий спин равен единице, поэтому возникают три магнитных уровня энергии, отвечающие значениям  $m_s = +1, 0, -1$  соответственно. Картина расщепления уровней изображена на рис. 8.30. Видно, что расщепление уровней энергии имеется даже в отсутствие внешнего магнитного поля; его называют расщеплением нулевого поля. Энергетические уровни нулевого поля — собственные значения компонент спинового оператора, направленных вдоль осей симметрии молекулы или кристалла. В этом случае спиновое вырождение снимается внутренними полями.

Между уровнями энергии, изображенными на рис. 8.30, возможны два типа дипольных переходов: обычный, однокванто-

вый ( $\Delta m_s = \pm 1$ ) ■ двуквантовый ( $\Delta m_s = \pm 2$ ). Двуквантовые переходы с  $\Delta m_s = \pm 2$  обусловлены диполь-дипольным взаимодействием между двумя электронами, представляющим двумя последними членами в гамильтониане (8.71).

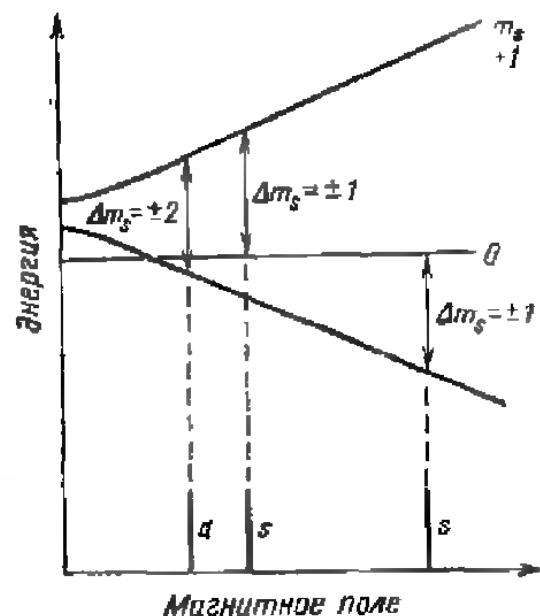


Рис. 8.30 Расщепление в магнитном поле уровней энергии молекулы в возбужденном триплетном состоянии [68]

Гамильтониан триплетного состояния можно преобразовать ■ виду [67]

$$\hat{H} = \mu_0 g \mathcal{K}_0 \hat{\mathbf{S}} - (E_0^x \hat{S}_x^2 + E_0^y \hat{S}_y^2 + E_0^z \hat{S}_z^2), \quad (8.72)$$

где  $E_0^x$ ,  $E_0^y$  и  $E_0^z$  — энергии расщепления нулевого поля, показанные на рис. 8.30. Последний член этого гамильтониана зависит от ориентации молекулы.

Положение линий в спектре монокристалла сильно зависит от ориентации осей кристалла по отношению к внешнему магнитному полю. Если молекулы ориентированы случайным образом, как, например, ■ стеклах, структура наблюдаемого спектра ЭСР включает линии, соответствующие различным ориентациям. Большое значение имеют системы с неупорядоченным расположением молекул, поскольку лишь немногие парамагнитные частицы можно изучать в подходящих кристаллических матрицах. Большинство систем легче получить в виде стекол. Для практических расчетов гамильтониан частицы в триплетном состоянии выражают через параметры анизотропии  $A$  ■  $B$  [68]:

$$\hat{H} = \mu_0 g \hat{\mathbf{S}} + A \hat{S}_z^2 + B (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (8.73)$$

где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  — оси симметрии кристалла,  $A$  и  $B$  — постоянные диполь-дипольного взаимодействия между спинами. Рассматри-

Процесс образования фотоносителей на поверхность кристалла можно изучать, измеряя зависимость интенсивности люминесцентного излучения от длины волны возбуждающего излучения. Метод основан на явлении тушения люминесценции поверхностью кристалла вследствие диссоциации экситонов на поверхности, которая приводит к образованию пары электрон — дырка и, следовательно, к ослаблению люминесцентного излучения [76].

Установлено, что носители заряда рождаются внутри молекулярных кристаллов при соударении синглетных экситонов.

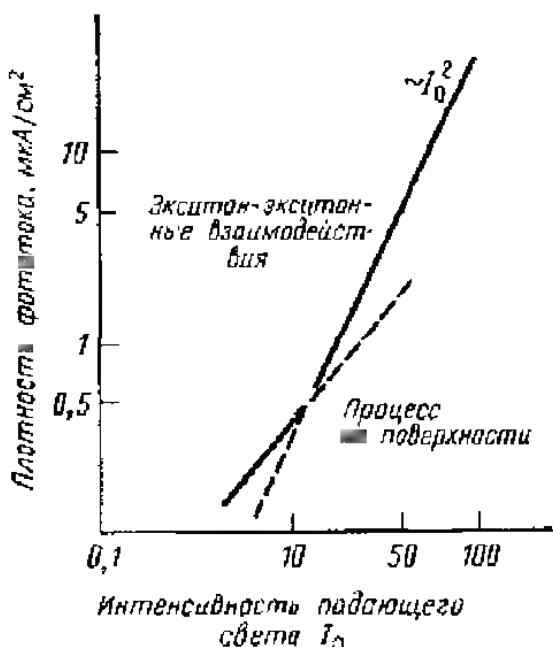


Рис. 8.36. Зависимость плотности фототока от интенсивности освещения, демонстрирующая образование носителей заряда в объеме кристалла при соударении экситонов.

Этот процесс предсказали теоретически Чой и Райс [77] и экспериментально подтвердили Сильвер и сотр. [78]. При экспериментальном исследовании кристалл антрацена облучали светом с длиной волны  $\lambda > 4150 \text{ \AA}$ , которая отвечала краю поглощения. Коэффициент поглощения в этом случае настолько низкий, что весь кристалл освещается практически однородным потоком. Зависимость плотности фототока от интенсивности падающего излучения, построенная в логарифмическом масштабе, имеет разрыв (рис. 8.36). Этот факт указывает на то, что при низкой интенсивности падающего излучения, когда плотность потока экситонов мала, преобладает процесс ионизации на поверхности. При высокой интенсивности падающего излучения становится существенной ионизация путем соударения между экситонами; такой вывод следует из «биомолекулярного» характера кривой, означающей, что фототок пропорционален квадрату интенсивности падающего излучения.

Наряду с прямым возможен и обратный процесс — рекомбинация электронов и дырок в экситонах. Протекание этой реакции

было обнаружено экспериментально. Дело в том, что с подходящими электродами в органический кристалл можно инжектировать электроны и дырки. В результате их рекомбинации возникают синглетные экситоны, которые можно детектировать по флуоресцентному излучению [79]. Схема соответствующей установки

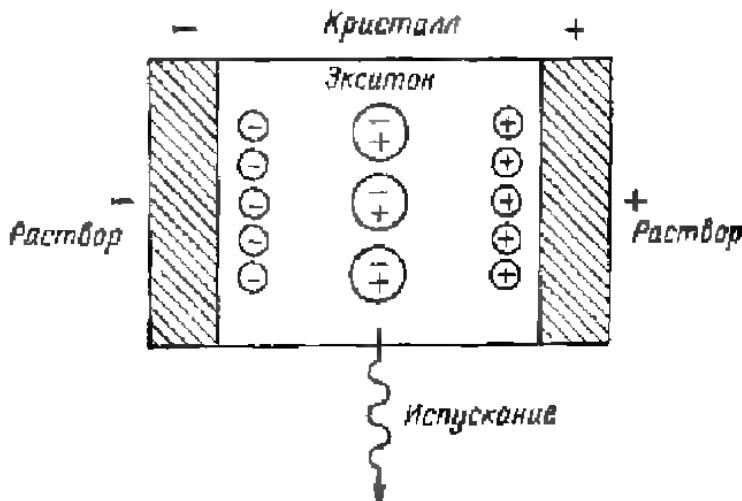


Рис. 8.37. Образование экситонов в антрацене при рекомбинации электронов и дырок [79].

показана на рис. 8.37. Положительно и отрицательно заряженные электроды находятся в контакте с растворами, содержащими соответственно катионы и анионы антрацена. Таким способом удается инжектировать в кристалл с отрицательного электрода главным образом электроны, а с положительного — дырки. Зона, где рекомбинируют электроны и дырки, появляется в виде светящейся площадки в кристалле. Интенсивность люминесцентного свечения пропорциональна полному току, что указывает на «бимолекулярный» механизм кинетики рекомбинации электронов и дырок.

#### 8.4. РЕАКЦИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Протекание любой реакции сопровождается, по существу, превращением внешней энергии (тепловой, электромагнитной, механической) в химическую. Согласно классическим представлениям, частицы (инициаторы), доставляющие реагентам избыточную энергию, должны каким-то образом вступать в контакт с молекулами, с которыми они реагируют. В рамках такого представления для осуществления взаимодействий между частицами большое значение имеет диффузия. В твердых телах при низкой температуре, когда диффузия частиц очень сильно

затруднена, реакции не должны были бы протекать. С другой стороны, как отмечалось в разд. 8.3, в твердых телах энергия возбуждения делокализуется на макроскопических областях. Даже в основном состояния благородая конфигурационному взаимодействию волновая функция значительно делокализована. Отсюда следует, что в кристаллах и стеклах возможно протекание реакции и при очень низких температурах, когда диффузия частиц практически отсутствует. Основная проблема при исследовании реакций в твердом теле состоит в разделении эффектов, связанных с молекулярными подвижностями и с образованием экзитонных состояний. Эта задача пока еще не решена.

В соответствии с изложенным в разд. 8.1 для твердых тел (даже кристаллов) характерны многие виды молекулярного движения. Там же указывалось, что медленные процессы, сопровождаемые перестройкой структуры, имеют весьма общее значение. Принимая во внимание такие процессы, можно было бы объяснить специфику некоторых твердофазных реакций. Однако многие реакции, особенно инициированные путем облучения, протекают в кристаллической фазе очень быстро — намного быстрее, чем перекристаллизация или другие процессы, связанные с изменением структуры. В неорганических твердых телах такие процессы впервые были обнаружены Хедвалом [80] в системе окись кальция — двуокись кремния, взаимодействие между которыми приводит к образованию силиката кальция. Данная реакция протекает в условиях намного более низкой температуры, чем самая низкая температура плавления эвтектической смеси этих компонентов. Появились сообщения и о других неорганических и органических системах, которые реагируют в твердой фазе при температуре, намного меньшей соответствующей температуре плавления. Известно, что в твердой фазе протекают процессы поликонденсации, полимеризации и леполимеризации. Кроме того, существует группа органических взрывчатых веществ, детонирующих прежде, чем их температура достигнет точки плавления. Разрушение таких органических твердых веществ, которые вообще не плавятся, также является твердофазным процессом.

В принципе следует различать два класса твердофазных реакций. В один из них входят реакции, протекающие при температуре, которая немного ниже температуры плавления или стеклования; в этом случае твердое тело не сохраняется длительное время после охлаждения. Подобные системы, которые уже рассматривались в разд. 8.1, находятся в термодинамически неравновесном состоянии; для них характерны большие молекулярные подвижности. Реакции второго класса протекают при температурах, существенно более низких, чем температуры

плавления или стеклования. В таких условиях диффузия реагентов полностью заторможена. Последние эксперименты показывают, что полимеризация, по-видимому, возможна даже вблизи температуры жидкого гелия. Впервые такие процессы были открыты Герасимовым и сотр. [81].

### Реакции свободных радикалов в твердых телах

Для изучения первичных реакций свободных радикалов в конденсированных средах исключительно удобен метод ЭСР. В таких системах радикалы можно получать, подвергая твердое тело воздействию ультрафиолетового облучения, излучения высокой энергии или при помощи механической деструкции (излом [82], измельчение [83]). Первая проблема, которая возникает при исследовании реакций радикалов в твердых телах, состоит в следующем. Захваченные радикалы рекомбинируют ниже температур плавления или стеклования. Можно было бы ожидать, что в твердых стеклах, где возможно лишь вращательное движение, концентрация захваченных радикалов остается постоянной вплоть до температуры перехода, при которой размораживается диффузионное движение. Однако очевидно, что это не так. Уменьшение концентрации радикалов в жидких стеклах из углеводородов происходит при температуре, намного меньшей температуры стеклования, причем соответствующая кинетическая кривая обнаруживает ряд типичных ступенчатых участков [84]. При последовательном повышении температуры кинетика гибели захваченных радикалов типична для всех органических твердых тел: для каждой температуры спад концентрации радикалов прекращается или резко замедляется после определенного промежутка времени. Гибель радикалов обычно не является бимолекулярным процессом. Этот факт указывает на то, что в жесткой конденсированной среде, где диффузия очень заторможена, радикалы не могут непосредственно рекомбинировать.

Бимолекулярный механизм рекомбинации радикалов наблюдают в некоторых системах, характеризуемых неоднородным распределением захваченных радикалов. Например, по такому механизму происходит гибель радикалов, образующихся в большой концентрации на поверхностях изломов твердого тела в результате его механической деструкции. Некоторые радикалы могут быть захвачены попарно. В этих случаях взаимодействие между близко расположенным спицами можно обнаружить при помощи метода ЭСР, причем соответствующие спектры аналогичны получаемым при исследовании тройплетного состояния [85]. Эффекты взаимодействия, однако, важны только в специальных случаях, в то время как ступенчатый спад присущ, как

Основная проблема твердофазной полимеризации, так же как и всех реакций в твердых телах, заключается в выяснении влияния физической структуры реагентов на протекание процесса. Для ее решения необходимо знать физическое строение исходной системы и его изменение в процессе реакции. Экспериментальное изучение этих вопросов представляет довольно сложную задачу.

### Экспериментальные проблемы

Главная трудность, возникающая при изучении реакций в твердой фазе, особенно при низкой температуре, связана с измерением конверсии процесса. Обычный способ выделения продукта путем растворения и химической обработки всегда вызывает сомнения, поскольку требует нагрева образца, чтобы начать процесс. Однако трудно убедиться в том, протекает ли при этом реакция. К сожалению, разработано очень мало методов, которые были бы достаточно чувствительны для обнаружения продуктов твердофазных реакций. В некоторых случаях пригодны спектральные методы. Как было показано выше в этой главе, определенную информацию можно получить при применении метода ЭСР. Иногда анализ продуктов удается проводить при помощи микроскопа с использованием поляризованного света.

Вероятно, наиболее эффективным методом для исследования твердофазных реакций вплоть до очень низких температур является дифференциальная калориметрия. Основы этого метода также рассматривались в разд. 8.1. Специальный калориметр, позволяющий изучать процессы радиационной полимеризации в условиях глубокого охлаждения (до 4,2 К), сконструирован Гусаковской и Гольданским [99]. Принципиальная схема калориметра показана на рис. 8.44. В приборе используют наборы из медь-константановых термопар, приготовленных путем нанесения гальваническим способом меди на константановую проволоку с последующим периодическим травлением меди. Таким образом можно получить систему, состоящую из 100—200 термопар, которые соединяют в наборы. Одна система активных (протравленных) мест проволоки соприкасается с образцом и поверхностью стандарта, другая (холодная) — находится в контакте с медным блоком, температуру которого развертывают и записывают. На рис. 8.44 термопары изображены только символически; фактически они покрывают образец и поверхность стандарта, поэтому облучение можно проводить только сверху. При таком расположении действие излучения не приводит непосредственно к нагреву из-за взаимной компенсации, так что

оказывается возможным измерять разность температур порядка  $10^{-4}$  град.

Описанный калориметр использовался для определения изменения теплового потока образца при линейном развертывании температуры. При помощи адекватной математической обработки полученных кривых удалось рассчитать энергию активации процесса. Следует, однако, отметить, что в исследуемом температурном интервале твердое тело, вообще говоря, может характеризоваться несколькими структурными переходами,

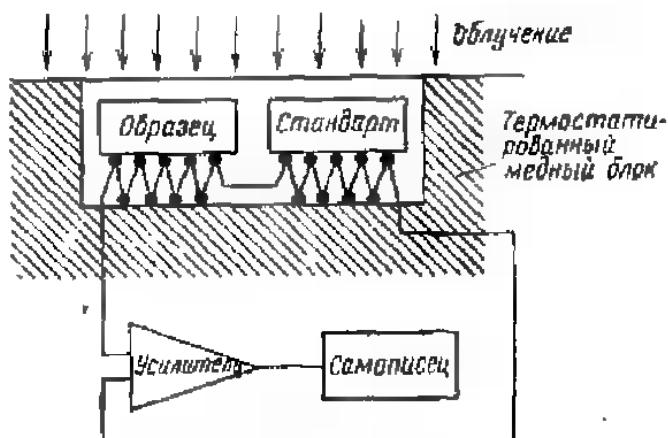


Рис. 8.41 Схема сканирующего калориметра для изучения твердофазной полимеризации [99].

причем на графиках соответствующие максимумы иногда трудно отличить от пиков, характеризующих реакцию. Поэтому теплоту реакции лучше измерять — зависимости от времени при постоянной температуре.

### Влияние кристаллической структуры на процесс твердофазной полимеризации

Существенная трудность при изучении твердофазных процессов состоит в том, что строение твердого тела изменяется во время реакции. Данную проблему подробно изучали Гарди и сотр. [100] при рассмотрении твердофазных процессов полимеризации вmono- и поликомпонентных системах. Следует иметь в виду, что в процессе реакции твердофазная система всегда содержит два или более компонента, поскольку продукты реакции не отводятся от реагентов. Например, при полимеризации кристаллического мономера образующийся полимер представляет вторую фазу, которая, очевидно, влияет на структуру твердого тела в целом. Таким образом, при твердофазной полимеризации параллельно протекают два процесса: химическое

сополимеризовали под действием облучения при низкой температуре. Кристаллы мономеров облучали гамма-квантами из кобальтовой пушки при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$ , а затем нагревали. Степень конверсии измеряли методом дифференциальной калориметрии. При этом соответствующие кривые имели максимумы при температуре около  $-100^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, для тех же мономеров исследовали зависимость термolumинесцентного свечения от температуры при постоянной скорости нагревания. Пики на

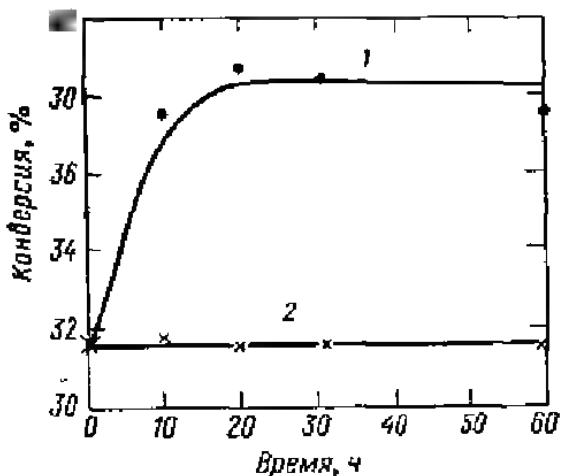


Рис. 8.43. Кинетика постполимеризации облученного акрилопитрила, индуцированная действием видимого света при  $-196^{\circ}\text{C}$  [97]. Образец подвергался действию гамма-лучей от источника  $^{60}\text{Co}$ ; суммарная доза облучения 2,5 мрад. 1 — после освещения, 2 — до освещения.

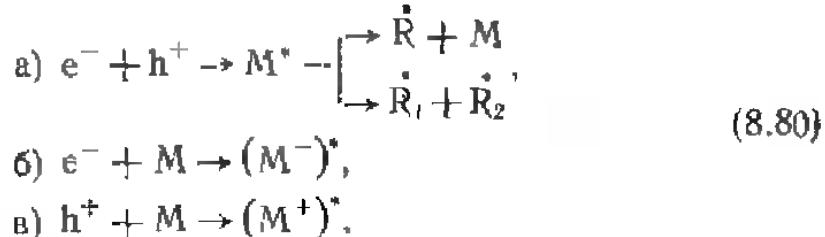
кривой термolumинесценции, отвечающие рекомбинации электронов и дырок, наблюдались при несколько более низких температурах, чем максимумы на графике конверсии. Интересный эффект, обнаруженный в этих экспериментах, состоял в следующем: если исследуемые образцы освещали видимым светом уже после облучения гамма-квантами, чтобы удалить из ловушек захваченные носители заряда, пики на графике люминесцентного свечения и на калориметрической кривой значительно уменьшались. Кривые, о которых идет речь, изображены на рис. 8.42.

Из описанного эксперимента можно сделать вывод о корреляции между концентрацией носителей заряда, высвобождающихся из ловушек, и степенью полимеризации. Наличие такого соответствия, по-видимому, связано с тем, что процесс полимеризации инициируют экстонные состояния, которые образуются вследствие рекомбинации электронов и дырок. Эта гипотеза может объяснить также, почему пики на кривой люминесцентного свечения наблюдают прежде, чем начинается полимеризация. Если реализуется предложенный механизм, рождающиеся экстонны должны инициировать реакцию, которая не дает вклада в люминесценцию и поэтому не проявляется в кривой свечения.

Другой эксперимент, свидетельствующий о влиянии носителей заряда на инициирование твердофазной полимеризации, был

осуществлен Кис и Поляром [97]. Мономер облучали в отсутствие света при температуре жидкого азота и наблюдали постполимеризацию в темноте и при освещении видимым светом. Соответствующие кинетические кривые изображены на рис. 8.43. Как следует из рисунка, на свету степень конверсии намного выше, чем в темноте. Это явление можно объяснить, предполагая, что инициирование процесса постполимеризации происходит благодаря электронам и дыркам, которые высвобождаются из ловушек при освещении. Таким же образом можно интерпретировать ступенчатость кинетической кривой постполимеризации, приведенной на рис. 8.40, только в этом случае носители заряда высвобождаются из ловушек путем нагревания.

Инициирование полимеризации носителями заряда, высвобождаемыми из ловушек при нагревании или облучении, может протекать по следующим реакциям:



Согласно реакции (а), распад образованного путем рекомбинации электронов и дырок экситонного состояния  $M^*$  не сопровождается излучением — избыточная энергия передается химической связи, в результате чего возникает радикал или пара радикалов. Реакции (б) и (в) представляют непосредственные взаимодействия носителей заряда с молекулами, приводящие к образованию возбужденных ионов, которые также могут быть активными инициаторами. Детальное исследование этих процессов пока не проведено.

## Твердофазная полимеризация

В течение последних лет процессы твердофазной полимеризации тщательно исследовались. Установлено, что многие мономеры полимеризуются при температуре ниже их температуры плавления. Некоторые мономеры не полимеризуются в жидкой фазе, но полимеризуются в твердой фазе [98]. Инициаторами твердофазной полимеризации могут служить химические соединения, например перекиси, которые разлагаются при температуре более низкой, чем температура плавления мономера. Часто для проведения твердофазной полимеризации применяют фотохимическое и радиационно-химическое инициирование. Эти методы используют даже при очень низких температурах.

## Приложение

# ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАТРИЧНОЙ АЛГЕБРЫ

Матрицей называют упорядоченную совокупность элементов, расположенных в виде таблицы:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix}. \quad (\Pi-1)$$

Эта таблица содержит  $m$  строк и  $n$  столбцов. Поэтому  $A$  — матрица порядка  $m \times n$ . Если  $m = n$ , матрицу называют *квадратной*. Матрицы, у которых  $n = 1$ ,  $m > 1$  и  $n > 1$ ,  $m = 1$  называют соответственно *столбцовой* и *строчной*. Названные типы матриц в основном используются в квантовой химии.

Ниже приведены главные правила матричной алгебры.

1.  $A = B$ , если  $a_{ij} = b_{ij}$  для всех  $i$  и  $j$ , где  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  — элементы матриц  $A$  и  $B$  соответственно.

2.  $A = 0$ , если  $a_{ij} = 0$  для всех  $i$  и  $j$ ,  $A = 1$ , если  $a_{ii} = \delta_{ij}$ , (П-2)

где  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера. У квадратных единичных матриц все диагональные элементы равны единице, и все остальные элементы — нулю.

3.  $A + B = C$  означает, что  $a_{ii} + b_{ij} = c_{ii}$ , (П-3)

т. е. сумма двух матриц образует новую матрицу  $C$ , элементы которой равны сумме соответствующих элементов матриц  $A$  и  $B$ .

$(\lambda A)_{ij} = \lambda a_{ij}$  для всех  $i$  и  $j$ , (П-4)

где  $(\lambda A)_{ij}$  —  $i, j$ -й элементы матрицы  $\lambda A$  ■  $\lambda$  — постоянная. Согласно (П-4), при умножении матрицы на постоянную все ее элементы должны быть умножены на эту постоянную.

4.  $AB = C$ ,  $c_{ij} = \sum_k a_{ik} b_{kj}$ . (П-5)

Формула (П-5) представляет правило умножения матриц. Согласно этому правилу, элементы  $c_{ij}$  матрицы  $C$  находят, умножая каждый из элементов  $i$ -й строки матрицы  $A$  на соответствующий элемент  $j$ -го столбца матрицы  $B$  и складывая полученные произведения.

Это определение предполагает, что число строк матрицы  $A$  должно быть равно числу столбцов матрицы  $B$ . Очевидно также, что матричное умножение, вообще говоря, не ассоциативно, т. е.

$$AB \neq BA. \quad (\text{П-6})$$

Поэтому следует точно указывать, умножается ли данная матрица на другую справа или слева. Квадрат матрицы определяется как произведение

$$A^2 = AA. \quad (\text{П-7})$$

Это правило можно обобщить на любые целые степени.

5. Если

$$A^2 = AA = 0, \quad (\text{П-8})$$

матрицу называют *нильпотентной*; эта матрица аннулирует саму себя. Матрица, которая удовлетворяет соотношению

$$A^2 = AA = I, \quad (\text{П-9})$$

называется *идемпотентной*.

6. Если элементы матрицы равны

$$(A)_{ij} = a_{ii}\delta_{ij},$$

матрицу называют *диагональной*, поскольку ее недиагональные элементы равны нулю.

7. Определитель квадратной матрицы обозначают следующим образом:

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}. \quad (\text{П-10})$$

Величина определителя является функцией элементов матрицы. Если

$$\det A = 0, \quad (\text{П-11})$$

матрицу называют *сингулярной*. Если  $\det A \neq 0$ , матрицу называют *несингулярной*.

При перестановке двух строк или двух столбцов знак определителя изменяется. Если два столбца или две строки матрицы имеют одинаковые элементы, определитель равен нулю.

96. Гусаковская И. Г., Никольский В. Г., Гольдманский В. И.. Химия высоких энергий, 4, 434 (1970).
97. Kiss L., Polgár S., Proc of the IUPAC Conference, Académiai Kiadó, Budapest, 1969.
98. Hardy Gy., Fedorova N., Mähr L., ■ печати (Magyar Kém. F.).
99. Гусаковская И. Г., Гольдманский В. И., Химия высоких энергий, 2, 46 (1968).
100. Hardy Gy., General lecture held at the IUPAC Conference, Budapest, 1969; Hardy Gy., Varga J., Cser F., Detrekoz E., Europ. Polym. J., 2, 41 (1966).
101. Magat M., Polymter, 3, 449 (1962); Chapio A., J. Polym. Sci., C4, 1551 (1963); Hardy Gy., Varga J., Cser F., Magyar Kém. F., 71, 536 (1965).
102. Hardy Gy., Nyitrai K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 52, 105 (1967).
103. Varga J., Theses Acad. Sci. Hung., 1969.
104. Hayashi K., Nishii M., Moser K., Okamura S., Polymer Preprints ACS, 5, 951 (1964); Hardy Gy., Nagy J. L., J. Polym. Sci., C16, 2667 (1967); Hardy Gy., Fedorova N., Nyitrai K., Europ. Polym. J., 2, 349 (1966).

### СПИСОК СПЕЦИАЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groth P., Chemische Kristallographie, Engelman, Leipzig, 1906—1919.
2. Buerger M. J., Phase Transformations in Solids, Wiley, New York, 1951.
3. Prigogine I., Defay R., Chemical Thermodynamics, Longmans, London, 1951.
4. Smyth C. P., Dielectric Behaviour and Structure, McGraw-Hill, New York, 1955.
5. Cullity B. D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading Massachusetts, 1956.
6. Найдерс Р., Квантовая теория твердых тел, ИЛ, М., 1956.
7. Rossini F. D., Chemical Thermodynamics, Wiley, New York, 1956.
8. Rossini E. D. (ed.), Experimental Thermochemistry, Interscience, New York, 1956.
9. Wells A. F., The Third Dimension in Chemistry, Clarendon, Oxford, 1956.
10. Sha A., Das T. P., Theory and Application of Nuclear Induction, Calcutta, 1957.
11. Робертс Дж., Ядерный магнитный резонанс Применение в органической химии, ИЛ, М., 1961.
12. Wannier G. H., Elements of Solid State Theory, Univ. Press, England, 1959.
13. Curtis A. J., Progress in Dielectrics, Heywood, London, 1960.
14. Szent-Györgyi A., Introduction of a Submolecular Biology, Academic Press, New York, 1960.
15. Weissberger A. (ed.), Physical Methods of Organic Chemistry, Interscience, New York, 1960.
16. Wyckoff R. W., Crystal Structures, Interscience, New York, 1960.
17. Займан Дж., Электроны и фотоны, ИЛ, М., 1962.
18. Briegleb G., Elektronen-donator, Acceptor Komplexe, Springer Verlag, Berlin, 1961.
19. Пекар С. И., Исследование по электронной теории ионных кристаллов, М., 1952.
20. Gray G. W., Molecular Structure and Properties of Liquids Crystals, Academic Press, London, 1962.
21. Donnay J. D., Crystal Data, American Crystallographic Association, Pittsburgh, 1963.
22. Knox R. S., Theory of excitons in Solid State Physics, Suppl. 5, Academic Press, New York, 1963.
23. Kuper G. K., Whifford G. D. (eds.), Polarons and Excitons, Plenum Press, New York, 1963.
24. Major H., Die Photochemie der Organischen Farbstoffe, Springer Verlag, Berlin, 1963.

25. Morawetz H., Thermal Reaction of Organic Solids in «Physics and Chemistry of the Organic Solid State» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1963, Vol. I.
26. Сниктер Ч., Основы теории магнитного резонанса с примерами из физики твердого тела, «Мир», М., 1967.
27. Murrell J., The Theory of Electronic Spectra of Aromatic Molecules, Wiley, New York, 1964.
28. Waugh J. S., Advances in Magnetic Resonance, Academic Press, New York, 1965, Vol. 1.
29. Westrum E. F. Jr., Thermodynamics of Organic Crystals in «Physics and Chemistry of the Organic Solid States» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1963, Vol. I.
30. Залукаев Л. И., Пионеев В. И., Ядерный магнитный резонанс в эластомерах, Изд-во Воронежск. ун-та, Воронеж, 1965.
31. Ebert J., Seifert G., Kernresonanz im Festkörper, Akad. Verlag, Leipzig, 1966.
32. Шумиловский И. И., Скрипко А. Л., Ковалев Г. В., Методы ядерного магнитного резонанса, «Энергия», М., 1966.
33. Hutchison C. A. Jr., The Triplet State, Cambridge Univ. Press, 1967.
34. Wilkinson F., In «Fluorescence» (ed. G. G. Guilbault), Dekker, New York, 1963.
35. Zuhlan A. (ed.), The Triplet State, Cambridge Univ. Press, New York, 1967.
36. Борн М., Ханц К., Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.
37. Hedvig P., Elektromos vezetés és polarizáció műanyagokban (Electrical conductivity and polarization in plastics), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора русского издания . . . . .	5
Предисловие автора к русскому изданию . . . . .	7
Список обозначений . . . . .	9
<b>Глава 1. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ . . . . .</b>	<b>13</b>
1.1. Основные эксперименты . . . . .	13
Излучение абсолютно черного тела . . . . .	13
Спектры . . . . .	16
Фотоэффект . . . . .	17
Дифракция частиц . . . . .	19
Принцип неопределенности . . . . .	21
1.2. Энергия . . . . .	22
Основные способы измерения энергии микросистем . . . . .	28
1.3. Импульс и момент импульса . . . . .	31
Основные способы измерения момента импульса микросистем . . . . .	33
Соотношение неопределенности для момента импульса . . . . .	36
1.4. Дипольное излучение . . . . .	39
Излучение при термодинамическом равновесии . . . . .	41
Когерентное излучение . . . . .	44
1.5. Формальная структура квантовой теории . . . . .	45
Векторная интерпретация волновых функций . . . . .	45
Матричное представление уравнения Шредингера . . . . .	47
Вариационный принцип . . . . .	49
Список цитируемой литературы . . . . .	51
Список специальной литературы . . . . .	52
<b>Глава 2. ФОТОН . . . . .</b>	<b>53</b>
2.1. Спектр электромагнитных волн . . . . .	53
Основные интервалы энергий фотонов . . . . .	56
2.2. Источники фотонов . . . . .	59
Электронные источники излучения . . . . .	60
Лазеры . . . . .	61
Основные типы лазеров . . . . .	65
Источники высокоэнергетических фотонов . . . . .	75
2.3. Взаимодействие излучения с атомами и молекулами . . . . .	78
Рассеяние фотонов связанными электронами . . . . .	80
Фотоэффект . . . . .	87
Рассеяние свободными электронами (комptonовское рассеяние) . . . . .	89
Полный коэффициент поглощения . . . . .	91

<b>2.4. Фотоэлектронная спектроскопия . . . . .</b>	<b>93</b>
Экспериментальная фотоэлектронная спектроскопия . . . . .	95
Спектроскопия фотохимической отдачи . . . . .	99
Химические приложения фотоэлектронной спектроскопии . . . . .	99
Список цитируемой литературы . . . . .	102
Список специальной литературы . . . . .	103

### Г л а в а 3. ЭЛЕКТРОНЫ И ПОЗИТРОНЫ . . . . . 104

<b>3.1. Теория Дирака . . . . .</b>	<b>104</b>
Позитрон . . . . .	107
Аннигиляция позитронов . . . . .	109
<b>3.2. Электронный спиновый резонанс (ЭСР) . . . . .</b>	<b>113</b>
Принцип метода . . . . .	114
Экспериментальная техника ЭСР . . . . .	123
Измерение концентрации неспаренных спинов . . . . .	126
Обработка спектра ЭСР на электронно-вычислительных машинах . . . . .	128
Двойной электрон-ядерный резонанс (ДЭЯР) . . . . .	130
Двойной электрон-электронный резонанс (ДЭЭР) . . . . .	137
<b>3.3. Химия электрона . . . . .</b>	<b>140</b>
Электроны в органических жидкостях и твердых телах . . . . .	140
Зонная модель электронно-дырочной проводимости . . . . .	142
Детектирование свободных и связанных электронов в органических системах . . . . .	146
Радиотермолюминесценция (РТЛ) . . . . .	154
Термостимулированные токи (ТСТ) и диэлектрическая деполяризационная спектроскопия (ДДС) . . . . .	158
<b>3.4. Химия позитрона и позитропия . . . . .</b>	<b>162</b>
Измерение времени жизни . . . . .	163
Парамагнитное тушение . . . . .	167
Измерение угловой корреляции . . . . .	169
Реакции позитропия . . . . .	169
Список цитируемой литературы . . . . .	170
Список специальной литературы . . . . .	172

### Г л а в а 4. АТОМЫ И ИОНЫ . . . . . 174

<b>4.1. Водородоподобные орбитали . . . . .</b>	<b>174</b>
Атомные единицы . . . . .	180
<b>4.2. Многоэлектронный атом . . . . .</b>	<b>187</b>
Приближение невзаимодействующих частиц . . . . .	182
Спин-орбиталы . . . . .	181
Кулоновский и обменный интегралы . . . . .	186
Приближение самосогласованного поля Хартри — Фока (метод ССП Хартри — Фока) . . . . .	187
Слейтеровские орбитали . . . . .	190
Хартри-фоковские орбитали для катионов и анионов . . . . .	191
Построение атомных волновых функций на основе водородоподобных орбиталей . . . . .	192
<b>4.3 Спин-орбитальное взаимодействие . . . . .</b>	<b>194</b>
Кратность атомных энергетических уровней . . . . .	198
Эффект Зеемана . . . . .	202
Сверхтонкое взаимодействие . . . . .	204
Мультиплетная структура в случае $\pi$ -связи . . . . .	206

Спин-орбиталик 184  
 Спин-орбитальное взаимодействие 118, 181, 194, 206  
 Спин-спиновое взаимодействие 119, 360, 368, 371  
 Стекловация переход 503  
 Стеклообразные системы 500  
 Стефана — Больцмана формула 15  
 Стирол 340, 385

Термостимулированный ток электронов 158  
 Тиклинг-резонанс 367  
 Тип связи 325  
 Толуол 167, 385  
 Турнельный эффект 141

Углерод 97, 194, 230, 383, 386  
 Углерода двуокись 285  
 А-Удвоение 297  
 Ультрафиолетовое излучение 57

Фазовая скорость 29  
 Флуоресценция 540  
     сенсибилизированная 543  
 Фононы 522, 532  
 Фосфор 230  
 Фосфоресценция 541  
     сенсибилизированная 544  
 фотон 17  
 Фотонов источники 59  
 Фотоотбеливание 150, 167  
 Фотозелекронная спектроскопия 93, 389  
 Фотоэффект 17, 87  
 Франка — Кондона принцип 350  
 Фтор 194, 230, 383, 386  
 Фторацетилен 389  
 Фторбензол 167

Хартри — Фока  
     оператор 188  
     уравнение 188  
 Хартри-фоковские орбитали катионов и анионов 191  
 Химический сдвиг протона в спектроскопии ЯМР 230, 354, 360, 363, 369  
     значения в монозамещенных бензолах 359  
     корреляция с константами Гаммета 359

Хлор 194, 230  
 Хлорбензол 167  
 1-Хлорексан 167

Хромофоры 353  
 Хюккеля метод 327

Циклогексан 167  
 Циклопропан 385

Черного тела излучение 13  
 ЧПДП метод 412

Шредингера уравнение 20, 175, 141  
     матричное представление 47  
     осциллятора 24  
     свободного электрона 141  
     электрона в потенциальной яме 141  
     — в центральном поле 176  
 Шумовая развязка спинов 368

Эйнштейновские вероятности перехода 41  
 Экситон  
     Ванье 530  
     Френкеля 530, 540  
 Экситоны  
     время жизни 546  
     диффузия в кристалле 545, 547, 557  
     захват и ионизация 537  
     изучение методом ЭСР 550  
     в органических твердых телах 555

Электрет 158  
 Электронная плотность 334, 385  
 Электроци-колебательные состояния 527  
 Электронные переходы в сопряженных системах 351  
 Электронный спиновый резонанс 118  
     времена расслабации 117  
     постоянная сверхтонкого взаимодействия 118  
     экспериментальная техника 123  
 Электроотрицательность атомов 259, 383, 386  
 Эмиссионная спектроскопия 212  
 Энергия 22  
     активации 418  
     связи 1-электров в молекулах 101, 389  
     частицы в магнитном поле 35  
 Этан 97, 385  
 Этилен 97, 385

**Юкава** потенциал ядерных сил 225  
**Ядерная изомерия** 226  
Ядерной релаксации времена 235  
Ядерный изомерный сдвиг 265  
Ядерный квадрупольный момент 246  
Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) 245  
    метод спинового эха 257  
    температура зависимость ча-  
        стот линий 250  
экспериментальное получение  
спектров 255

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)  
221, 228, 354  
квантовомеханическая интерпре-  
тация параметров спектра 379  
метод спинового эха 238  
применения в химии 243, 374  
спин-спиновое взаимодействие  
360  
химический сдвиг протона 230,  
354, 360, 363, 369  
экспериментальное получение  
спектров 232, 382  
Ядра эквивалентные 363

■ ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

упрощенными; я предполагал рассмотреть лишь общие представления, необходимые для решения конкретных проблем, опираясь одновременно на теоретические приближения ■ экспериментальные исследования.

В заключение хочется выразить благодарность редактору и переводчикам русского издания за исправление опечаток и ошибок в английском оригинале.

П. Хедвиг

Будапешт, апреля 1976 г.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

<i>A</i>	атомное массовое число	<i>F</i>	свободная валентность
<i>A</i> <sub>so</sub>	постоянная спин-орбитального взаимодействия	<i>F</i>	атомный терм
<i>A</i>	вращательная постоянная	<i>P</i>	оператор Хартри — Фока
<i>A</i>	вектор-потенциал электромагнитного поля	<i>I</i>	волновой вектор фона
<i>A</i> <sub>lk</sub>	эйнштейновский коэффициент спонтанного излучения	<i>f</i>	заряд связи
<i>a</i>	постоянная сверхтонкого расщепления в спектрах ЭСР	<i>f</i> <sub>lk</sub>	фактор Дебая — Уоллера
			одночастичная водородоподобная <i>f</i> -орбиталь
			сила осциллятора для перехода между состояниями <i>t</i> и <i>k</i>
<i>B</i>	вращательная постоянная	<i>G</i>	свободная энергия
<i>B</i> <sub>lk</sub>	эйнштейновский коэффициент поглощения	$\Xi$	фактор спектроскопического расщепления
<i>c</i>	скорость света в вакууме	$\Xi$	тензор спектроскопического расщепления
<i>c<sub>p</sub></i>	теплоемкость при постоянном давлении	<i>H</i>	функция Гамильтона
<i>D</i> <sub>r</sub>	постоянная центробежного растяжения	<i>H</i>	полиномы Эрмита
<i>D</i>	атомный терм	<i>H</i>	матрица гамильтониана
$\hat{D}$	оператор центрального поля	$\hat{H}$	оператор Гамильтона (гамильтониан)
<i>d</i>	одночастичная водородоподобная <i>d</i> -орбиталь	$H_{\mu}^0$	одночастичный гамильтониан
<i>E</i>	энергия	$\hat{H}_{eg}$	оператор межэлектронного отталкивания
<i>E</i>	напряженность электрического поля	$\hat{H}_{so}$	оператор спин-орбитального взаимодействия
<i>E</i> <sub><i>k</i></sub>	кинетическая энергия	$\mathcal{H}$	напряженность магнитного поля
<i>P</i>	сила	$\mathcal{H}_t$	напряженность магнитного поля (в спектроскопии ЯМР)
<i>F</i>	квантовое число волного момента импульса атома, включающее спин ядра		

взаимодействуют с проводящими электропами металла. Таким образом, кинетическая энергия фотоэлектронов имеет вид

$$E_k = h\nu - E_0, \quad (1.7)$$

где  $E_0$  — работа, затрачиваемая на удаление электрона из металла. Такой подход хорошо объясняет пороговую энергию фотоэлектронов, а также наклон кривой зависимости их энергии от частоты. Тот факт, что фотоэлектроны появляются мгновенно после облучения металла излучением даже очень низкой интенсивности, означает, что энергия фотонов немедленно передается электронам металла (как и при столкновении частиц).

Столь же хорошо корпускулярная природа света иллюстрируется эффектом Комптона. В 1923 г. Комптон [12] заметил, что после рассеяния на графите монохроматического пучка рентгеновских лучей возникает более длинноволновая компонента. Как было установлено, изменение длины волны, названное комптоновским сдвигом, зависит от угла рассеяния. Это явление очень похоже на столкновение частиц — электронов исследуемого материала и фотонов рентгеновских лучей. Применяя законы сохранения энергии и момента к комптоновскому сдвигу, можно получить следующее выражение:

$$\Delta\lambda = \frac{\hbar}{mc} (1 - \cos \theta), \quad (1.8)$$

где  $m$  — масса электрона,  $c$  — скорость света и  $\theta$  — угол рассеяния.

Позже при помощи камер с пересыщенным паром Вильсон и Бот [13] измерили энергию отдачи электронов при соударениях с фотонами.

Согласно специальной теории относительности, полная энергия частицы равна

$$E = mc^2 - m_0 c^2, \quad (1.9)$$

где  $m = m_0(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$  — масса частицы,  $m_0$  — масса покоя,  $v$  — скорость частицы и  $c$  — скорость света. Для электромагнитного излучения масса покоя равна нулю, поэтому энергия фотона

$$E = h\nu = mc^2; \quad (1.10)$$

импульс фотона определяется выражением

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{\hbar}{\lambda}. \quad (1.11)$$

Таким образом, из фотоэффекта и эффекта Комптона следует корпускулярная природа света. С другой стороны, хорошо известны эксперименты Юнга по дифракции электронов, демонстрирующие волновую природу света.

Корпускулярно-волновой дуализм материи имеет в себе общий характер в микромире и является основой квантовой теории.

### Дифракция частиц

Следующим логическим шагом в понимании двойственной природы света является ответ на вопрос, имеют ли дуальный характер излучения, известные как корпускулярные. Исследуя связь между геометрической оптикой и механикой, де Броиль [14] в 1924 г предположил, что, подобно уравнениям (1.7) и (1.11), частице с импульсом  $p$  должна быть сопоставлена длина волны  $\lambda$  или волновая постоянная  $k = 2\pi/\lambda$ :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p}, \\ k &= \frac{p}{\hbar}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

где  $k$  — вектор в направлении распространения волны (волновой вектор).

Таким образом, «корпускулярное» излучение (например, электронные, фотонные, пейтронные, атомные и молекулярные пучки) должно проявлять волновые свойства. Это предположение впервые было подтверждено Дэвисоном и Джермером [15] экспериментами по дифракции электронов на кристаллах, которая происходит так же, как и в случае рентгеновских лучей. С тех пор дифракция электронов и электронная микроскопия стали основными методами исследования структуры. Последующие эксперименты (см., например, Эстерман и др. [16]) показали, что не только для электронов, но и для фотонов, пейтронов, атомов и молекул имеют место дифракционные эффекты. Следовательно, дуализм волна — частица представляет совершенно общее явление в физике микромира.

Корпускулярно-волновой дуализм микроскопических частиц, включая фотоны, приводит к возможности концентрирования энергии частицы при неопределенности ее положения. Эксперимент по дифракции на двойной щели (типа экспериментов Юнга) нельзя объяснить в рамках классических концепций, поскольку классическая частица — определенный момент времени может пройти только через одну щель. Если бы эта частица была локализована, на такое прохождение не оказывало бы влияние присутствие второй щели. Много попыток было сделано для разрешения этого парадокса путем выполнения дифракционного эксперимента при помощи чувствительных детекторных систем [17]. В результате интерференция всегда наблюдалась, хотя частицы (включая фотоны) проходили через щели совершенно случайным образом.

более чем из одной частицы, поэтому для их описания необходимо вводить большее число переменных. Из-за трудностей расчета энергии стационарных состояний  $E_1, \dots, E_n$  и соответствующие собственные функции  $\psi_1, \dots, \psi_n$  для систем, представляющих практический интерес, могут быть определены только приближенными методами, а для реальных расчетов должны использоваться электронно-вычислительные машины. Мы не будем обсуждать эти приближенные методы подробно, а только приведем результаты некоторых экспериментов и сравним их с теоретическими предположениями.

### Основные способы измерения энергии микросистем

В квантовой химии экспериментальные данные получают в основном из энергетических измерений. В большинстве последующих глав мы будем иметь дело с подобными задачами. В этом разделе суммируются наиболее важные способы получения информации об энергии микросистем.

Простейшим является случай измерения энергии заряженной частицы, ускоряемой постоянным электрическим полем  $\mathcal{E}$ . Кинетическая энергия такой системы определяется выражением

$$E_k = \frac{1}{2}mv_x^2 = e\mathcal{E}_x x, \quad (1.46)$$

где  $m$  — масса частицы,  $e$  — заряд частицы,  $\mathcal{E}_x$  — напряженность электрического поля в направлении скорости  $v_x$ . Удобно измерять приложенную разность потенциалов в вольтах, тогда энергия частицы с зарядом  $e$ , движущейся в поле с разностью потенциалов  $V_0$ , будет равна  $eV_0$  электронвольт. В случае незаряженных частиц, таких, как нейтроны или нейтральные молекулы, для определения скорости может быть использована времязаписная техника эксперимента. Принцип этих экспериментов показан на рис. 1.4 [24]. Пучок частиц рассекается вращающимся диском; затем детектором измеряется время, необходимое пучку для прохождения расстояния  $l_0$ .

Измерение энергии пучка электромагнитного излучения (свет, рентгеновские лучи, гамма-лучи) эквивалентно измерению его частоты. Однако частота света и рентгеновских лучей не измеряется непосредственно. Можно измерить длину волны при дифракции и вычислить частоту  $v$  по формуле

$$v = \frac{c}{\lambda}, \quad (1.47)$$

где  $c$  — скорость распространения излучения.

Однако необходимо отметить, что этот метод определения частоты (или энергии) из дифракционных измерений может

быть просто реализован только в среде без дисперсии, т. е. в таких случаях, когда скорость распространения не зависит от частоты. Для электромагнитного излучения это справедливо только в вакууме. В других средах возникают две скорости распространения. Одна из них — фазовая скорость, соответствующая

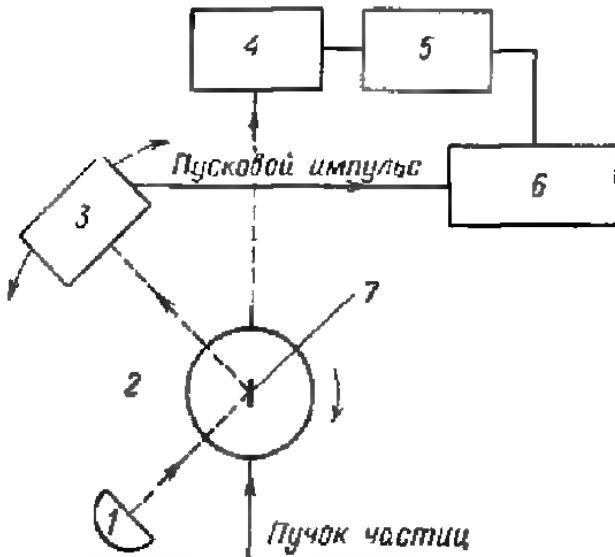


Рис. 1.4. Времяпролетная техника измерения скорости частицы.

1—лампа; 2— врашающийся модулятор; 3—фотодиод; 4—детектор; 5—усилитель; 6—многоканальный анализатор; 7—двустороннее зеркало, прикрепленное к модулятору.

распространению волны с заданной фазой, определяется по формуле [25]

$$2\pi \left( v t - \frac{x}{\lambda} \right) = \text{const},$$

или вычислением производной по времени

$$c' = \frac{dx}{dt} = v\lambda. \quad (1.48)$$

Вместо длины волны очень часто используют волновую постоянную  $k = 2\pi/\lambda$ . Она определяется как длина волнового вектора, направленного вдоль направления распространения волны. При этом фазовая скорость равна

$$c' = \frac{v}{k}. \quad (1.49)$$

**Фазовая скорость** ■ в какой-либо среде может быть больше, чем скорость света в вакууме. Например, в микроволновом волноводе фазовая скорость больше  $c$  и соответственно длина волны, измеренная внутри волновода, больше, чем измеренная в свободном пространстве [26].

где  $\Delta a$  и  $\Delta b$  — дисперсии (средние величины квадратичных отклонений результатов измерений),  $\hat{a}$  и  $\hat{b}$  — соответствующие операторы.

Уравнение (1.74) представляет общую форму принципа неопределенности Гейзенберга, согласно которому переменные  $a$  и  $b$  могут быть одновременно измерены только в том случае, когда соответствующие операторы коммутируют между собой. Однако некоммутирующие величины можно измерить в некоторых состояниях при условии, что средняя величина их коммутатора в этих состояниях равна нулю:

$$\langle \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a} \rangle_{av} = 0. \quad (1.75)$$

Среднее значение  $\langle \hat{a} \rangle_{av}$  оператора  $\hat{a}$  определяется следующим образом:

$$\langle \hat{a} \rangle_{av} = \frac{\int \Psi^* \hat{a} \Psi d\Gamma}{\int \Psi^* \Psi d\Gamma}. \quad (1.76)$$

Это так называемое квантовомеханическое среднее (ожидаемое) значение оператора  $\hat{a}$ .

Можно показать, что наблюдаемые значения величин, отвечающих операторам, являются собственными значениями последних. Например, при измерении величин, соответствующих оператору Гамильтона, получают значения полной энергии.

Применяя обобщенное соотношение неопределенности Гейзенберга к операторам компонент момента импульса, из уравнений (1.72) имеем

$$\Delta L_x \cdot \Delta L_y \geq \langle \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \rangle_{av} = \langle i \hat{L}_z \rangle_{av} = im_F \hbar. \quad (1.77)$$

Точно такие же соотношения справедливы для операторов спина и получаются из следующих перестановочных соотношений:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}^2 &= 0, \\ \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x &= i \hat{S}_z, \\ \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y &= i \hat{S}_x, \\ \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z &= i \hat{S}_y. \end{aligned} \quad (1.78)$$

В тех случаях, когда спиновые операторы  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$  коммутируют с оператором Гамильтона, можно найти собственные функции оператора Гамильтона, которые в то же время являются собственными функциями спиновых операторов. Это полные собственные функции системы должны ■ качестве переменных иметь и спин, ■ координаты. Волновая функция  $\Psi(\Gamma, \alpha)$  соответствует

состоянию системы со спином  $\alpha$  и является функцией четырех переменных. Волновые функции сложных систем представляют функции большего числа переменных, которые включают координаты и спин всех частиц.

## 14. ДИПОЛЬНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Главной трудностью при создании первоначальных моделей атома было то, что они противоречили хорошо проверенным законам электродинамики. В планетарной модели Бора вращающийся электрон должен был бы излучать электромагнитную энергию, и поэтому его орбиты не могут быть стабильными. Бор вынужден был ввести условия квантования, предполагающие, что на определенных орbitах электрон не излучает [30].

В квантовой теории эта проблема полностью решена. В стационарном состоянии плотность вероятности электрона не зависит от времени и плотность потока [уравнение (1.44)] постоянна. Причиной этого является то, что все стационарные решения уравнения Шредингера имеют вид

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left[\frac{i}{\hbar} Et\right]. \quad (1.79)$$

Таким образом,  $\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ , и в выражении для тока зависящий от времени множитель исчезает.

Излучение энергии электроном может быть сопоставлено нестационарному состоянию, являющемуся линейной комбинацией, например, двух стационарных состояний  $\psi$  и  $\phi$ :

$$\Psi = c_1\psi + c_2\phi, \quad (1.80)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — весовые множители для стационарных состояний  $\psi$  и  $\phi$  соответственно.

Плотность заряда в составном состоянии определяется выражением

$$p_e = e\Psi^*\Psi = e(c_1\psi^* + c_2\phi^*)(c_1\psi + c_2\phi)^*. \quad (1.81)$$

Легко видеть, что плотность заряда более не постоянна во времени и имеет следующий вид:

$$p_e = p_e(\mathbf{r}) = e \exp\left\{i\left[\frac{E_k - E_l}{\hbar}t\right]\right\}. \quad (1.82)$$

Это означает, что плотность заряда такого смешанного состояния осциллирует с частотой

$$\nu = \frac{E_k - E_l}{\hbar}, \quad (1.83)$$

где  $E_l$  и  $E_k$  — собственные значения состояний  $\psi$  и  $\phi$  соответственно.

где  $\Phi^+$  — матрица, сопряженная матрице  $\Phi$ . Если базисная матрица  $\Phi$  унитарна, то выполняется соотношение

$$\Phi^+ \Phi = I,$$

где  $I$  — единичная матрица.

Набор функций  $\varphi_i$  является ортонормированным, т. е. их интеграл перекрывания равен

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.110)$$

Ортонормированность набора функций  $\varphi_i$  эквивалентна унитарности матрицы  $\Phi$ .

Матричное уравнение, соответствующее операторному уравнению Шредингера, имеет вид

$$H \mathbf{C}_i = E_i \mathbf{C}_i, \quad (1.111)$$

где  $E_i$  — собственные значения матрицы  $H$  и  $\mathbf{C}_i$  — соответствующие собственные вектора

Очевидно, что матричное выражение является сокращенной записью набора уравнений. Собственные значения матрицы  $H$  можно определить из уравнения

$$\det(H - IE_i) = 0. \quad (1.112)$$

Это так называемый *секулярный определитель* матрицы  $H$ ; его корнями являются собственные значения энергии  $E_i$ . Полный вид секулярного уравнения следующий:

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E_1) & H_{21} & \dots & H_{n1} \\ H_{12} & (H_{22} - E_2) & \dots & H_{n2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{1n} & H_{2n} & \dots & (H_{nn} - E_n) \end{vmatrix} = 0.$$

Удобно определить матрицу  $\mathbf{C}$  вместо столбцовых матриц  $\mathbf{C}_i$  по формуле

$$\mathbf{C} = (\mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2, \dots) = \begin{vmatrix} C_{11} & \dots & C_{1k} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2k} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ C_{n1} & \dots & C_{nk} \end{vmatrix}. \quad (1.113)$$

С использованием этой матрицы уравнение (1.111) преобразуется к виду

$$H \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E}, \quad (1.114)$$

где  $\mathbf{E}$  — матрица, определяемая соотношением

$$E_{ij} = E_i \delta_{ij}, \quad (1.115)$$

т. е.  $E$  — диагональная матрица, имеющая собственные значения энергии в качестве диагональных элементов.

Очевидно, что в общей форме матричное представление уравнения Шредингера имеет такой же вид, как и операторное представление. Вместо оператора Гамильтона оно содержит матрицу гамильтониана  $H$ , собственные функции  $\psi_i$  заменяются на матрицу  $C$ , а собственные значения — на матрицу  $E$ .

Собственные функции имеют следующий вид:

$$\psi = \Phi C. \quad (1.116)$$

Оказывается, что матричное представление очень удобно при рассмотрении сложных квантовохимических задач. В большинстве практических случаев невозможно точно решить волновое уравнение Шредингера, и поэтому точный вид волновых функций неизвестен. Обычная процедура состоит в выборе некоторого подходящего набора базисных функций  $\phi_i$ , кратко представляющего базисной матрицей  $\Phi$ , и в аппроксимации волновых функций конечным числом членов ряда Фурье по данным базисным функциям  $\phi_i$ . Отметим, что во многих практических интересных случаях достаточно знания свойств симметрии функции  $\psi$ .

### Вариационный принцип

Методы решения квантовохимических задач в принципе очень просты. Один из таких методов заключается в построении функции Гамильтона и соответствующего оператора Гамильтона. Зная гамильтониан, легко записать уравнение Шредингера и в простейших случаях решить его, что позволяет найти собственные функции  $\psi_1, \dots, \psi_n$  и собственные значения энергии  $E_1, \dots, E_n$ . При решении можно использовать операторное представление, приводящее к набору дифференциальных уравнений, или матричное представление, дающее набор алгебраических уравнений.

Указанные методы полезны при рассмотрении простых случаев, когда имеется не слишком большое число частиц. Для многочастичных задач прямые методы приводят к сложным наборам уравнений, которые не могут быть решены даже электронно-вычислительными машинами. Для решения таких задач вводятся различные приближенные методы. Из классической физики известно приближение, основанное на вариационном принципе, который утверждает, что система стремится находиться в минимально возможном энергетическом состоянии. Таким образом, вариация энергии должна обращаться в нуль.

Вариационный метод в квантовой теории основан на результате, впервые полученным Эккартром [43] в 1930 г. Эккарт показал, что энергия микросистемы, находящейся в состоянии,

атомов и молекул. Соответствующие химические эффекты используются и изучаются в фотохимии. Общим результатом взаимодействия ультрафиолетовых фотонов с органическими молекулами является возбуждение последних. Во многих случаях энергия возбуждения достаточна для разрыва химической связи; в результате этого могут образовываться свободные радикалы и ионы, которые инициируют последующие реакции.

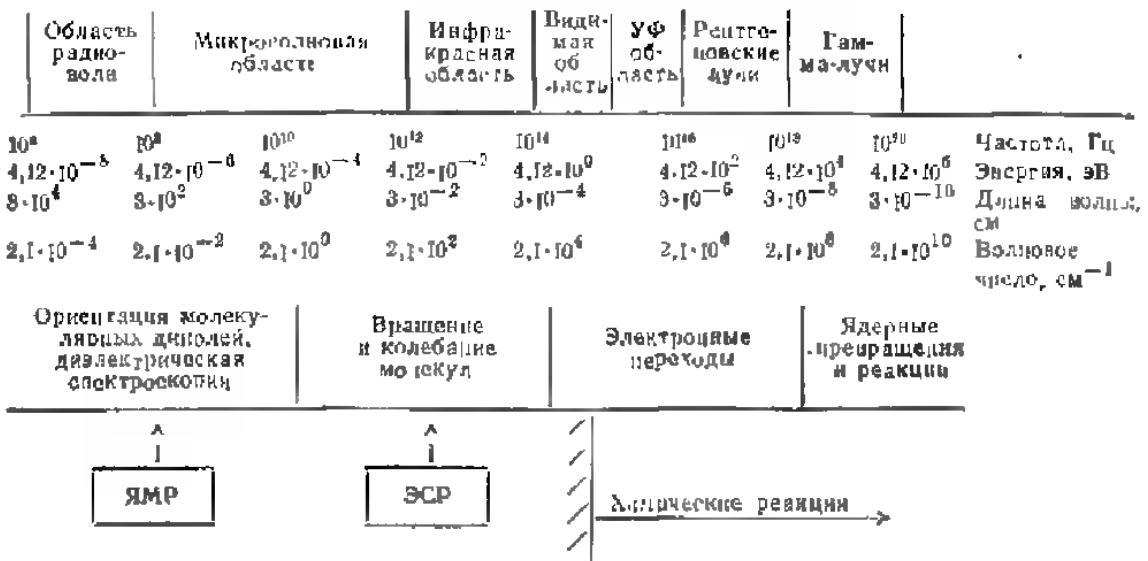


Рис. 2.2. Спектр электромагнитных волн.

**7. Рентгеновские лучи и гамма-лучи.** Энергия рентгеновских лучей изменяется в пределах от 10 кэВ до 1 МэВ, в гамма-лучей — от 0,1 до 100 МэВ. Обычный источник гамма-лучей (например, изотоп  $^{60}\text{Co}$ ) излучает в результате ядерных превращений гамма-фотоны с энергиами  $1,17 \cdot 10^6$  и  $1,33 \cdot 10^6$  эВ. Как известно, энергия гамма-лучей — рентгеновских лучей намного выше энергии молекулярных связей. В большинстве случаев она даже выше энергии связи электронов в атомах. Взаимодействие фотонов средней энергии с органическими молекулами проявляется в основном при фотоэффекте и эффекте Комptonа. При фотоэффекте высокоэнергетические фотонны выбивают электроны из внутренней оболочки атомов. Это приводит к появлению сильно возбужденных ионов и электронов. Возбужденные ионы стремятся перейти в основное состояние, при этом их электронная структура перестраивается и выделяется избыток энергии. В результате подобных процессов образуются электроны, имеющие широкий энергетический спектр, — так называемые б-электроны, — примерно половина поглощаемой фотонной энергии идет на возбуждение. Основными получающимися при этом химически активными продуктами являются электроны, ионы и сво-

бодные радикалы. Кроме того, в результате комптоновского рассеяния появляются электроны с высокой кинетической энергией. В этом случае часть импульса фотонов переходит к электронам так же, как и при упругом столкновении частиц (см. гл. 1). Химические эффекты высокозенергетических фотонов и электронов изучает радиационная химия.

В случае фотонов с очень высокой энергией, более 1 МэВ, вероятность фотоэффекта довольно мала. Наблюдается новый эффект: образование пары электрон — позитрон. Вблизи тяжелых ядер гамма-фотоны превращаются в пару электрон — позитрон. Подобное явление можно непосредственно наблюдать в камере Вильсона. Происходит и обратный процесс: если вблизи тяжелого ядра электрон сталкивается с позитроном, образуются гамма-фотоны (явление аннигиляции). Электрон и позитрон могут образовать водородоподобный атом, называемый позитронием. Химические свойства позитрона изучаются в новой области химии — химии позитропия (см. гл. 3).

Фотоны еще более высоких энергий взаимодействуют с ядрами, вызывая ядерные реакции.

Общий вид спектра электромагнитного излучения показан на рис. 2.2, где представлены также основные взаимодействия и химические переходы.

## 2.2. ИСТОЧНИКИ ФОТОНОВ

В химии источники фотонов используют для спектроскопических исследований — инициирования реакций. В некоторых случаях фотохимические и радиационно-химические реакции получили промышленное применение. Для спектроскопии и при изучении фотохимических реакций излучение идеального фотонного источника должно быть монохроматическим, т. е. разброс частот (или энергий фотонов) должен быть по возможности наименьшим. В большинстве случаев излучение источников включает широкий спектр частот, и требуемую частоту выделяют при помощи оптического фильтра.

В принципе монохроматическое излучение можно без особых трудов получить экспериментально, используя излучение источника с широким спектром, однако интенсивность полученного излучения будет очень низкой. Такие источники используют в спектроскопических исследованиях, но их нельзя применять для инициирования реакций, когда необходима высокая интенсивность излучения.

Другая важная характеристика источников фотонов — когерентность. Говорят, что источники практически когерентны, если взаимодействие их излучения приводит к явлению интерференции. Например, последовательное излучение радиодереватчика

мощностью от 10 до 100 Вт. Длина волны выходного излучения находится в интервале от дальней инфракрасной ( $>100$  мкм) до ультрафиолетовой (2358 Å) областей. В настоящее время это наименьшая длина волны, которая может быть получена при помощи лазерной системы.

Продемонстрируем принцип действия газовых лазеров на примере Не—Не-лазера. При газовом разряде (рис. 2.9) атомы гелия возбуждаются — переходят в метастабильные состояния

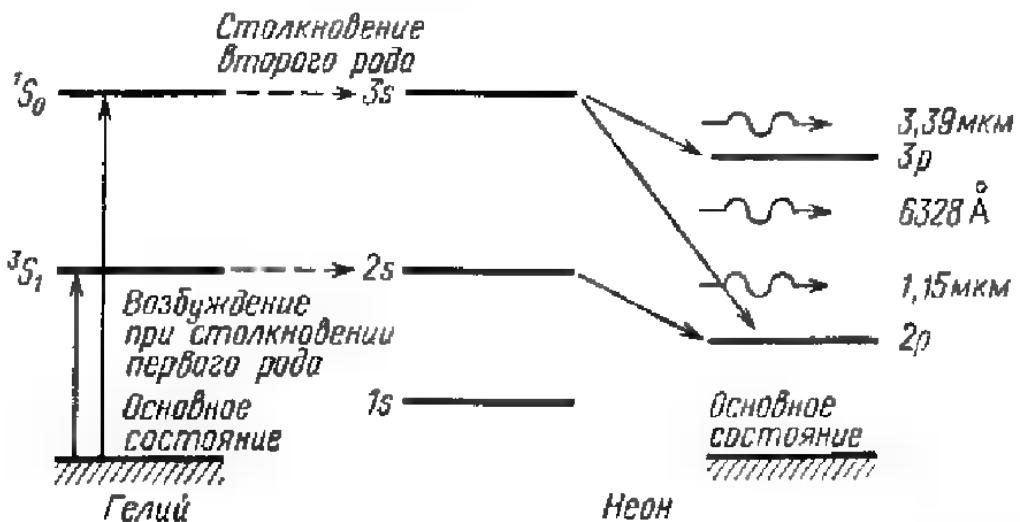


Рис. 2.9. Схема энергетических уровней для гелий-неонового лазера.

$^3S_1$  и  $^1S_0$ . (Смысл этих обозначений будет пояснен в гл. 4, в настоящий момент он не существует.) Возбуждение обусловлено столкновениями первого рода, аналогичными упомянутым в гл. 1 в связи с экспериментом Франка — Герца. Два энергетических уровня атома цеона очень близки по величине — уровням  $^1S_0$  и  $^3S_1$  атома гелия — это  $3s$ - и  $2s$ -состояния неона соответственно. В этом случае при столкновении возбужденных в состояние  $^3S_1$  атомов гелия с атомами неона энергия возбуждения передается последним, в результате чего уровни атома цеона  $3s$  и  $1s$  оказываются сильно заселенными. Такие столкновения называются столкновениями второго рода. Подобным способом в газоразрядной трубке можно поддерживать инверсионную заселенность между уровнями  $2s$  и  $2p$  и  $3s$  и  $3p$  атомов неона. Длины волн выходящего излучения находятся при 3,39 мкм, 6328 Å и 1,15 мкм для переходов  $3s \rightarrow 3p$ ,  $3s \rightarrow 2p$  и  $2s \rightarrow 2p$  соответственно (рис. 2.9).

Простейшая схема газового лазера показана на рис. 2.10. Трубка лазера изготовлена из пирекса или кварца и имеет длину  $\sim 1\text{м}$ ; ее концы обрезаны под углом Брюстера для снижения нежелательного отражения. Лазерный резонатор состоит из

двух зеркал (плоских или вогнутых). Обычно используют зеркала с многослойным диэлектрическим или золотым покрытием. Луч лазера выходит через небольшое отверстие в центре зеркал. Газовый разряд поддерживается постоянной разностью потенциалов; возбуждение переменным током редко используется из-за технических трудностей.

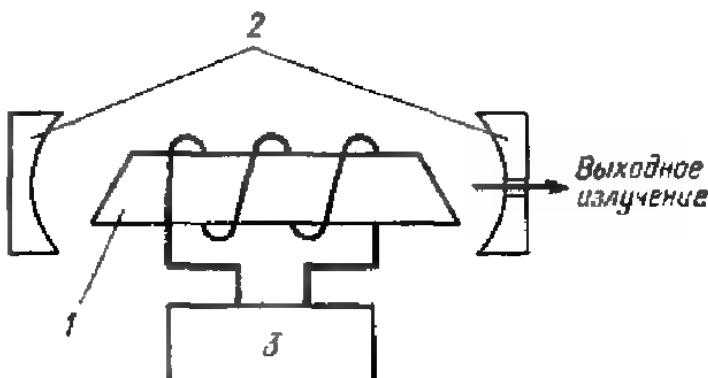


Рис. 2.10. Схема гелий-неонового лазера.

1—смесь Не—Не; 2—зеркала, построенные врезонаторе; 3—рЧ-генератор

Механизм работы ионных лазеров другой, и он еще полностью не изучен. Инверсная заселенность, вероятнее всего, достигается в результате неупругих столкновений электронов. Выходная мощность ионного лазера выше выходной мощности лазера на инертных газах.

**Полупроводниковые лазеры.** В полупроводниковых кристаллах электронные энергетические уровни расщепляются в полосы. В первом приближении при описании полупроводников можно считать, что электроны могут перемещаться как свободные частицы, а центры кристаллической решетки действуют на них только как центры рассеяния. Волна, проходящая через упорядоченный массив рассеивающих центров, в соответствии с теорией Брэгга дифрагирует и в результате образуется дифракционная картина. Подобное явление имеет место в случае рассеяния электронных деброильевских волн на периодическом потенциалом поля кристаллической решетки. Центры этой решетки образуют строго периодическое в пространстве потенциальное поле, если кристалл совершенный. Решение волнового уравнения Шредингера для такого поля дает собственные значения энергии. Эффект колебаний решетки можно учесть дополнительно [13]. Волновые функции, называемые блоковскими функциями, имеют при этом следующий общий вид:

$$\psi(r) = U_k(r) \exp[\pm ikr]. \quad (2.16)$$

быть получена от источника в 1000 Ки, имеет величину порядка 100 крад/ч.

Другим обычно используемым изотопным источником является  $^{137}\text{Cs}$ , который излучает гамма-фотоны с энергией 0,66 МэВ. Период полураспада этого изотопа равен 33 годам;  $^{137}\text{Cs}$  можно выделить из отработанного ядерного горючего атомных реакторов.

### 2.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ

Во время прохождения потока электромагнитного излучения через вещество его частота, интенсивность и поляризация, вообще говоря, изменяются. Поток отражается, преломляется или рассеивается. Все эти изменения являются результатом взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами.

При изучении этих явлений используют различные подходы. Полуклассический путь состоит в классическом рассмотрении электромагнитного поля, влияние которого сводится к возмущению квантовых состояний атомов и молекул. Такой подход очень полезен в областях радиочастот и оптических частот при низкой интенсивности излучения. Полуклассическая трактовка в основном используется в квантовой химии. Другой подход состоит в рассмотрении излучения как пучка фотонов, сталкивающихся с атомами и молекулами. Подобный грубый квантовый подход используется в основном при рассмотрении фотонов с высокими энергиями. Согласно наиболее общей точке зрения, поле излучения считается квантованным и исследуется взаимодействие двух квантованных полей: поля электронов в атомах или молекулах и поля электромагнитного излучения.

К счастью, основные явления, которые изучает химия, могут быть достаточно хорошо описаны при помощи простого полуklassического подхода. Только недавно были получены такие поля, в случае которых для понимания протекающих в них процессов совершение необходима более сложная квантовая теория. Имеются в виду процессы при взаимодействии лазерного излучения высокой интенсивности с веществом [19].

При взаимодействии фотонов с атомами или молекулами наблюдаются изменения свойств фотонов так же, как и атомов или молекул. Основные изменения, испытываемые фотонами, следующие:

1. Поглощение, не связанное с вторичным излучением. Энергия фотона в этом случае преобразуется в кинетическую энергию частиц (фотоэффект, эффект Комптона) или тепло.

2. Релеевское рассеяние, при котором энергия рассеянных фотонов равна энергии падающего излучения. Следствиями релеевского рассеяния являются отражение, преломление, дифракция, вращение плоскости поляризации ■ деполяризация.

3. Фосфоресценция и флуоресценция — вторичное излучение фотонов после поглощения за длинный ( $10^{-4}$  с) и короткий ( $10^{-8}$  с) интервалы времени соответственно. Энергия вторичных фотонов обычно меньше (большая длина волны) энергии падающего излучения.

4. Комбинационное рассеяние, при котором энергия рассеянных фотонов мало отличается от энергии падающего излучения (см. гл. 6).

5. Эффект Комптона, при котором энергия рассеянных фотонов намного меньше (длина волны больше) их первоначальной энергии; часть энергии фотонов передается частичкам (электронам) в результате упругих столкновений (см. гл. 1).

6. Образование пары электрон — позитрон. В этом процессе образуются пары электрон — позитрон из высокоенергетических гамма-фотонов вблизи тяжелых ядер. Образование пар электрон — позитрон наблюдается при энергиях фотонов выше 1 МэВ.

Основные изменения, происходящие в атомах или молекулах после взаимодействия с фотонами, следующие:

- 1) возбуждение;
- 2) ионизация;
- 3) изменения ядерной структуры (ядерные реакции);
- 4) разрыв химических связей.

Очевидно, что эти процессы очень важны для химии. Изменения в поле излучения обычно используют для определения и изучения структуры вещества, а изменения ■ вещества — для индуцирования специфических химических реакций.

Общая квантовая теория взаимодействия излучения с матерью достаточно сложна. Здесь будут упомянуты лишь основные ее положения. Классический подход к этим задачам был развит Лорентцем в прошлом столетии. Это так называемая электронная теория оптики. Основная точка зрения Лорентца состояла в предположении, что свет взаимодействует с осциллирующими электронами в веществе по законам классической электродинамики. При этом свет рассматривался просто как неквантованная электромагнитная волна, а электроны — как классические осцилляторы без квантовых ограничений. В элементарной квантовой теории (полуклассической теории излучения) эта задача обычно трактуется следующим образом: поле излучения действует как возмущение на квантовые состояния атомов и молекул. В этом случае электромагнитное поле само не квантуется. В полной современной теории поле электромагнитного излучения обязательно квантуется. Принципиальные результаты

В направлении распространения ( $\theta = 0$ ) число выбиваемых электронов минимально.

Полное число фотоэлектронов пропорционально полному сечению рассеяния

$$\sigma = C' \frac{e^2}{m^2 c^4} Z^5 \left[ \frac{mc^2}{h\nu k} \right]^{1/2}. \quad (2.44)$$

где  $C'$  — постоянная.

Из выражения (2.44) следует, что полное число фотоэлектронов резко уменьшается, когда частота (величина  $k$ ), т. е. энергия падающих фотонов, возрастает.

Уравнения (2.43) и (2.44) справедливы, когда энергия падающих фотонов на много выше энергии ионизации  $K$ -оболочки

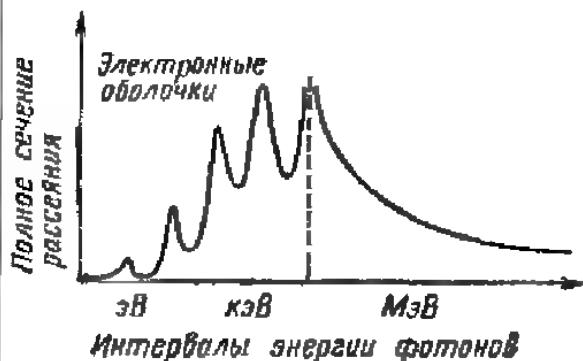


Рис. 2.20 Зависимость фотоэффекта от энергии падающих фотонов.

атома. В этом случае большинство фотоэлектронов выбивается из этой оболочки. Если энергия фотонов близка к энергии ионизации  $K$ -оболочки, то число фотоэлектронов убывает. Однако в этой энергетической области появляются фотоэлектроны, испускаемые с других оболочек (рис. 2.20). При энергии фотонов, меньшей энергии ионизации наименее связанных электронов, фотоэффект исчезает. При более высоких энергиях становится существенным вклад различных электронных оболочек. При самых высоких энергиях  $\hbar\nu \gg E_i(K)$  полное число фотоэлектронов убывает в соответствии с уравнением (2.44). В этом случае большинство фотоэлектронов (до 80%) выбивается из  $K$ -оболочки. При очень высоких энергиях, когда существенны релятивистические эффекты, уравнение (2.44) несправедливо и дифференциальное сечение рассеяния медленно увеличивается до предельного значения. Это означает, что фотоэффект наблюдается в очень широкой области энергии фотонов: от энергии ионизации наименее слабосвязанных электронов (электронвольтная область) до очень высоких энергий (область мегазлектронвольт). Важное для химических исследований следствие состоит в том, что при взаимодействии с молекулами фотонов с энергией больше нескольких килоэлектронвольт всегда будут появляться фото-

электроны. В твердых телах фотоны с энергией даже меньше 1 эВ способны выбивать электроны. Это очень важно, поскольку электроны, являясь постейшими ион-радикалами, должны быть в значительной степени реакционноспособными.

### Рассеяние свободными электронами (комptonовское рассеяние)

В случае фотоэффекта поглощаются фотоны, а электроны переходят в свободное состояние; при этом рассеянное излучение отсутствует. Когда энергия падающих фотонов очень велика по сравнению с энергией связи электронов в атоме, кроме свободных электронов, появляются новые фотоны. Это явление проиллюстрировано на рис. 2.21, б по сравнению с фотоэффектом

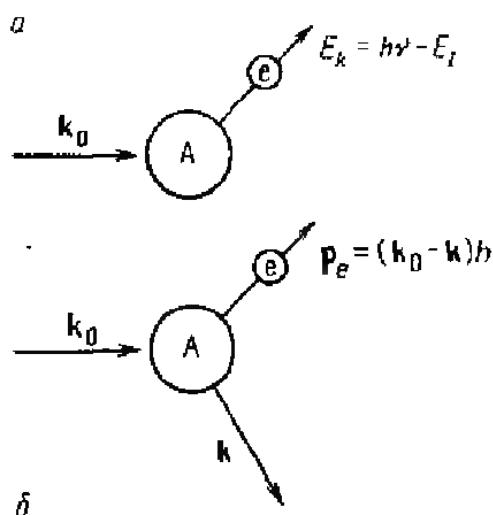


Рис. 2.21 Иллюстрация фотоэффекта (а) и эффекта Комптона (б).

(рис. 2.21, а). В таких случаях электроны в атоме можно рассматривать как свободные. Падающий фотон  $k_0$  сталкивается со связанным электроном, в результате чего образуется свободный электрон с высокой кинетической энергией ( $e$ ) и фотон  $k$  с энергией меньше энергии падающего фотона. Это — комптоновское рассеяние, которое при достаточно высокой энергии фотонов может трактоваться просто как упругое соударение двух частиц, фотона и электрона (см. гл. 1).

Вообще говоря, рождение фотона с импульсом  $\hbar k$  и электрона с импульсом  $p = \hbar(k_0 - k)$  должно проходить через промежуточные стадии. Например, сначала падающий фотон с импульсом  $k_0$  поглощается, образуя электрон с импульсом  $\hbar k_0$ , а затем излучается фотон с импульсом  $\hbar k$ . Вероятность такого перехода определяется при помощи методов квантовой электродинамики [2].

Очень высокое разрешение спектров достигается при сканировании энергии падающих фотонов. Разработан спектрометр, основанный на принципе автоворонизации молекул [26].

В рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии возбуждающие фотоны производятся при помощи характеристического рентгеновского излучения, например излучения  $K_{\alpha}$ -линии магния, которое имеет энергию фотонов 1253,6 эВ [27]. Этим методом можно определить потенциал ионизации внутренних электронов.

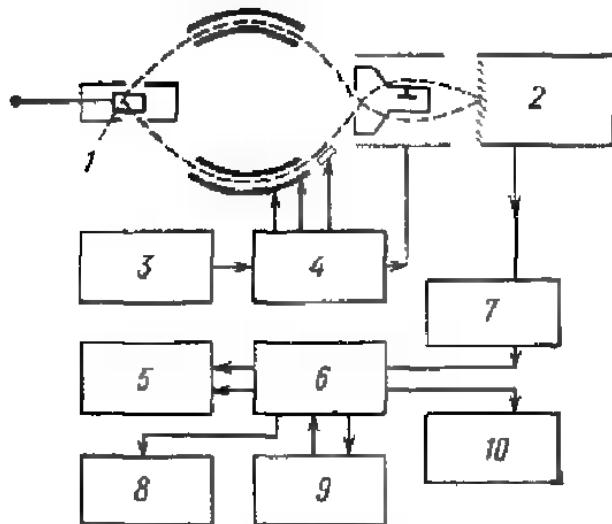


Рис. 2.30. Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр, снабженный небольшой ЭВМ.

1—образец; 2—электронный умножитель; 3—анализатор напряжения; 4—делитель напряжения; 5—развертка напряжения; 6—ЭВМ; 7—усилятель; 8—самописец; 9—блок памяти; 10—индикатор.

тронных оболочек. Для иллюстрации возможностей этого метода на рис. 2.29 показаны спектры этана, этилена и ацетилена по отношению к спектру фтороформа, который используется в качестве внутреннего стандарта [26]. Возбуждающее излучение —  $K_{\alpha}$ -линия магния с энергией 1253,6 эВ, пик которого соответствует потенциальну ионизации 1s-электронов углерода. Оказывается, что имеет место малое, но существенное влияние химической структуры на энергию связи этих сильносвязанных электронов. Такое явление называют «химическим сдвигом» фотоэлектронного спектра.

Фирма «Varian Associates» (Пало Альто, Калифорния, США) выпускает самопишущий рентгеновский фотоэлектронный спектрометр, снабженный ЭВМ. Этот спектрометр особенно удобен для структурно-химического анализа [29]; его схема показана на рис. 2.30. Образец облучают рентгеновским излучением энергии 1487 эВ от Al-антикатода ( $K_{\alpha}$ -лучи). Фотоэлектроны анализируются цилиндрически-симметричной электростатической

линзой и детектируются электронным умножителем. Сканирование энергии достигается при помощи электрического задерживающего поля, которое изменяется в соответствующих пределах. Для задерживающего потенциала  $V_s$  имеем

$$eV_s = h\nu - E_b - E_A, \quad (2.56)$$

где  $h\nu$  — энергия рентгеновских лучей;  $E_b$  — энергия связи электронов (энергия ионизации);  $E_A$  — энергия анализатора, величина которой выбирается между 10 и 100 эВ.

Сигнал от электропотного умножителя усиливается и вводится в небольшую ЭВМ, где накапливается информация об электронных импульсах, соответствующих различному задерживающему напряжению (энергии). Проходя спектральные интервалы несколько раз и накапливая сигналы, можно получить непрерывный «сглаженный» спектр. Причина этого состоит в том, что при суммировании  $N$  измерений сигналы, являющиеся когерентными, усиливаются  $\sqrt{N}$  раз, а некогерентный случайный шум усиливается только в  $\sqrt{N}$  раз. В результате отношение сигнал/шум увеличивается в  $\sqrt{N}$  раз. Этот метод называют техникой усреднения при помощи ЭВМ и широко используют в спектроскопии.

### Спектроскопия фотохимической отдачи

Развитие высокоэнергетических лазерных источников позволило измерять энергию отдачи продуктов фотохимических реакций, вызываемых излучением лазера. В таких экспериментах кинетическая энергия продуктов реакций измеряется масс-спектрометром [28], а соответствующий метод называют трансляционной спектроскопией, или спектроскопией фотохимической отдачи. Например, при действии луча рубинового лазера на газообразный хлор происходит разложение молекул хлора



Эту реакцию можно изучать, измеряя кинетическую энергию атомов хлора как функцию направления поляризации падающего луча лазера. Из измеренных значений кинетической энергии можно вычислить энергию разрыва связей. Аналогичные эксперименты выполнены для окиси азота.

### Химические приложения фотоэлектронной спектроскопии

Одним из основных применений фотоэлектронной спектроскопии в химии является определение энергий ионизации различных электронов в атомах и молекулах. Полученные экспериментальные данные сравниваются с теоретическими для проверки справедливости первоначальных предположений (см. гл. 4).

Возможна также трехквантовая аннигиляция (3 $\gamma$ -процесс):



с сечением

$$\sigma_{3\gamma} = \frac{\sigma_{2\gamma}}{372}. \quad (3.20)$$

Принципиально возможна аннигиляция пары электрон — позитрон без излучения гамма-квантов:



однако вероятность последней реакции очень мала.

Аннигиляция позитронов при их прохождении через органические материалы может быть просто измерена путем подсчета излученных гамма-квантов [5]. В качестве примера на рис. 3.2

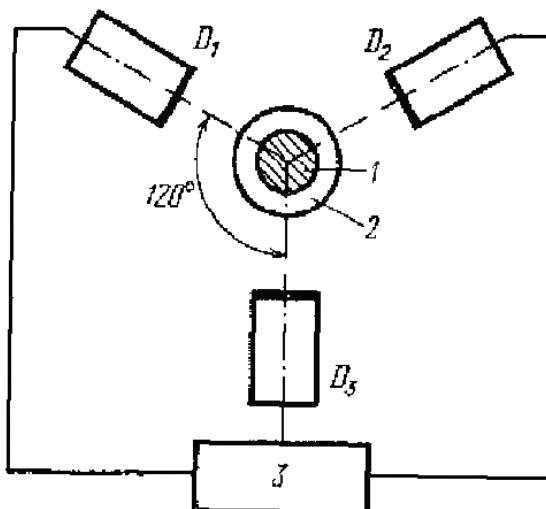


Рис. 3.2. Схема установки для детектирования 3 $\gamma$ -аннигиляции позитронов.

1 — источник; 2 — образец, 3 — счетчик гравийных совпадений; D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> — γ-детекторы

схематически показан метод детектирования 3 $\gamma$ -аннигиляции. В этом случае три  $\gamma$ -детектора сгруппированы в систему, которая регистрирует только гройки одновременно излученных гамма-квантов. В качестве источника позитронов обычно используют  $^{22}\text{Na}$ . Переход этого радиоактивного изотопа в  $^{22}\text{Ne}$  сопровождается образованием позитронов и гамма-излучением. Изотоп излучает гамма-кванты с энергией 1,28 МэВ одновременно с позитроном (с интервалом  $10^{-11}$  с). Этот гамма-квант может использоваться как нулевая точка на временной шкале для расчета времени жизни позитрона. Период полураспада позитронов равен приблизительно  $10^1$  —  $10^9$  с и может быть довольно легко измерен [4].

Процесс  $2\gamma$ -аннигиляции может быть прослежен прибором, показанным на рис. 3.3. В этом случае два гамма-кванта появляются под углом  $180^\circ$  друг к другу. Однако эта угловая корреляция несколько изменяется из-за наличия движения позитронов относительно электронов. Скорость этого движения может быть получена из измерений взаимного расположения двух  $\gamma$ -детекторов (рис. 3.3) в виде функции угла между детекторами. Из кривой угловой корреляции, полученной таким образом, можно вычислить скорости, т. е. импульсы.

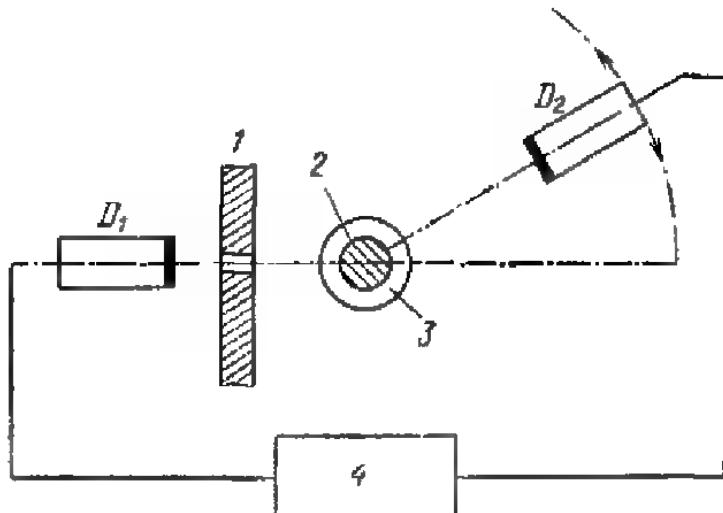


Рис. 3.3. Схема измерения угловой корреляции для  $2\gamma$ -аннигиляции позитронов

1 — коллиматор; 2 — источник; 3 — образец; 4 — счетчик спаривания.  
 $D_1, D_2$  —  $\gamma$ -детекторы.

Когда быстрые позитроны проходят через вещество, их энергия понижается в результате ионизующих соударений и процессов возбуждения, а также химических реакций. Показано, что вероятность аннигиляции возрастает с уменьшением скорости позитронов. Таким образом, только небольшая часть быстрых позитронов аннигилирует, большая же часть движется до того момента, когда их энергия уменьшится до нескольких электронвольт и только после этого аннигилирует. Некоторые позитроны успевают даже термализоваться. В области энергий порядка нескольких электронвольт кроме непосредственной аннигиляции имеет место процесс образования позитрония. Позитроний — это образование из электрона и позитрона, похожее на атом водорода; он обозначается символом Ps. Энергия связи позитрония равна 6,8 эВ. Установлено, что позитроний образуется в определенной области энергии, называемой интервалом Оре [6].

Позитрон вырывается из электрона из молекул среды, через которую он проходит, причем минимальная энергия, необходимая

В соответствии с приведенными выше рассуждениями для парамагнитного образца должна наблюдаться единственная линия электронного спинового резонанса. Однако в действительности в спектре ЭСР проявляется довольно сложная структура — он может состоять из сотен спектральных линий. Это явление объясняется взаимодействиями неспаренного электрона с ядерными магнитными моментами молекул. В результате этих взаимодействий спин электрона перестает быть постоянной движения, т. е. соответствующий оператор не коммутирует с гамильтонианом системы. Спин неспаренного электрона взаимодействует с орбитальными моментами (спин-орбитальное взаимодействие), с другими спинами (спин-спиновое взаимодействие) и с ядерными магнитными моментами (сверхтонкое взаимодействие).

Полный гамильтониан системы неспаренных электронов (свободных радикалов или парамагнитных ионов) при наличии внешнего магнитного поля  $\mathcal{H}_0$  обычно записывают в следующем виде:

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_{S\mathcal{H}} + \hat{H}_{SL} + \hat{H}_{SI} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{SS}. \quad (3.44)$$

Здесь  $\hat{H}_{S\mathcal{H}}$  — взаимодействие электронной спиральной системы с внешним магнитным полем  $\mathcal{H}_0$ ,  $\hat{H}_{SL}$  — взаимодействие спина неспаренного электрона с орбитальным моментом  $L$ . Это взаимодействие косвенно влияет на спектр ЭСР свободных радикалов, потому что орбитальное вырождение обычно снимается внутренними электрическими полями молекулы. Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие отражается на спектре ЭСР свободных радикалов в отклонении значения  $g$ -фактора по сравнению с соответствующей величиной для свободного спина (2,0023). В поликристаллических образцах наблюдается тонкая структура спектра ЭСР, обусловленная анизотропией  $g$ -фактора.

Член  $\hat{H}_{SI}$  — взаимодействие спина неспаренного электрона с ядерными магнитными моментами  $I$ . Это так называемое сверхтонкое взаимодействие; его величина порядка  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  эВ. Сверхтонкое взаимодействие приводит к расщеплению линий спектра ЭСР на несколько компонент, определяемых спинами ядер и числом ядер, участвующих во взаимодействии. Таким образом, в результате анализа экспериментального спектра ЭСР можно установить, какие ядра взаимодействуют с неспаренным электроном и каково их число. Это взаимодействие характеризуется *постоянной сверхтонкого взаимодействия*, которая представляет расстояние (в гауссах или в единицах частоты) между двумя последовательными компонентами сверхтонкой структуры (СТС). Сверхтонкое взаимодействие свободных радикалов подробно рассматривается в гл. 7.

При взаимодействии неспаренного электрона с  $n$  ядрами в разбавленном растворе резонансная угловая частота определяется по формуле [13]

$$\omega = \gamma_e \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^n a_i m_{J_i}, \quad (3.45)$$

где  $\gamma_e$  — гиromагнитное отношение для электрона;  $\mathcal{H}_0$  — внешнее магнитное поле;  $a_i$  — постоянная сверхтонкого расщепления, вызванного  $i$ -м ядром;  $m_{J_i}$  — собственное значение компоненты оператора спина  $i$ -го ядра в направлении поля  $\mathcal{H}_0$ ,  $m_i = -I, -I+1, \dots, +I$  ( $2I+1$  значение), где  $I$  — спин ядра. Если группа ядер  $n_1, n_2, \dots, n_r$  имеет одинаковые постоянные расщепления  $a_1, a_2, \dots, a_r$ , полнос число спектральных линий дается выражением

$$N = (2n_1 I + 1)(2n_2 I + 1) \dots (2n_r I + 1) \quad (3.46)$$

Таким образом, в случае взаимодействия неспаренного электрона с  $n$  эквивалентными протоиами, для которых  $I = 1/2$ , число наблюдаемых линий равно  $n+1$ . Интенсивность линий распределяется согласно биномиальным коэффициентам.

Из экспериментального спектра можно установить, сколько эквивалентных ядер взаимодействует с неспаренными электронами; соответствующая постоянная сверхтонкого расщепления непосредственно определяется при условии, что сверхтонкая структура разрешена.

В уравнении (3.44)  $A_Q$  представляет взаимодействие квадрупольного момента ядра с внутренним электрическим полем молекулы. В гл. 5 показано, что ядра, имеющие спин выше  $1/2$ , могут иметь квадрупольный момент, обусловленный асимметричностью распределения их заряда. Момент взаимодействует с неоднородным электрическим полем молекулы, и энергия этого взаимодействия возбуждает сверхтонкие энергетические уровни неспаренного электрона. На спектре ЭСР свободных радикалов квадрупольное взаимодействие существенно не отражается; оно наблюдается в виде уширения линий в некоторых случаях, когда неспаренные электроны взаимодействуют с ядрами, имеющими большой квадрупольный момент (например, в атоме хлора). Квадрупольное взаимодействие подробно обсуждается в гл. 5.

Член  $A_{ss}$  в уравнении (3.44) представляет взаимодействие между спинами неспаренных электронов, принадлежащих разным молекулам. Это взаимодействие зависит от относительной ориентации спинов и расстояния между ними; оно проявляется в виде уширения спектральных линий. Слип-спиновое уширение можно значительно снизить путем разбавления за счет

Простейший прибор показан на рис. 3.13. В этом случае стандартом служит монокристалл рубина. Благодаря высокой анизотропии  $g$ -фактора рубина можно, вращая кристалл относительно магнитного поля, сместить его спектральные линии от спектральных линий исследуемого радикала [20]. Таким путем спектр стандарта (рубина) и спектр свободного радикала могут быть одновременно записаны простым одноканальным ЭСР-приемником. Так как ширина линий рубина около 50 Гц, эта техника удобна при изучении радикалов в твердых телах, ширина спектральных линий которых того же порядка.

При использовании стандартов относительную концентрацию свободных радикалов можно измерять с точностью  $\sim 2\%$ . Точность определения абсолютной концентрации составляет  $\sim 15\%$ .

### Обработка спектра ЭСР на электронно-вычислительных машинах

Быстрое развитие электронно-вычислительных машин позволило использовать их вместе с различными измерительными приборами для получения более полной информации из имеющихся данных. В случае спектроскопии ЭСР электронно-вычислительные машины могут быть применены для решения следующих важных задач.

а. Улучшение отношения сигнал/шум повторением эксперимента несколько раз с записью спектра в память ЭВМ и выводом суммированного спектра. При этом амплитуды некогерентных шумовых сигналов устраются благодаря усреднению, а амплитуда когерентного сигнала возрастает. Такой метод, называемый техникой усреднения при помощи ЭВМ [21], сейчас широко применяется. Для этого удобна специально оборудованная небольшая электронно-вычислительная машина, которая может работать практически с любым спектрометром (спектральный аккумулятор).

б. В гл. 7 подробно обсуждаются спектры органических радикалов в растворе, которые включают до сотни спектральных линий. Для декодирования такого спектра очень удобны небольшие ЭВМ. Можно моделировать спектр, вводя данные о теоретической ширине линий и постоянных сверхтонкого взаимодействия в ЭВМ. Затем ЭВМ выдает теоретический спектр, который сравнивается с экспериментальным.

в. Очень часто спектры плохо разрешены, особенно в случае твердых тел. Используя ЭВМ, постоянные расщепления могут быть определены, даже когда отдельные линии совсем не наблюдаются.

Спектральные линии, записанные ЭСР-спектрометром, всегда искажены, так как каждый измерительный прибор вносит определенную ошибку. Если «чистый» сигнал обозначить через  $s$ ,

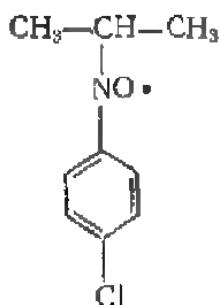
а искажение считать оператором  $\hat{T}$ , действующим на истинные сигналы, то записанный сигнал  $S$  будет иметь вид

$$\hat{T}S = S. \quad (3.49)$$

Необходимо знать обратный оператор  $\hat{T}^{-1}$ , который преобразует полученный сигнал в истинный:

$$\hat{T}^{-1}S = s. \quad (3.50)$$

Мохос [22] показал, что для данного спектрометра такое обратное преобразование может быть найдено, и обращение (3.50) было фактически выполнено при помощи ЭВМ. Этим способом сильно промодулированный и соответственно искаженный спектр может быть переписан в «истинной» оригинальной форме с исключением искажений, вносимых спектрометром. Таким же способом можно разрешить спектр с неоднородным уширением линий. В качестве примера на рис. 3.14 показан спектр радикала



Этот спектр имеет довольно сложную структуру — результате взаимодействия несвязанного электрона атома азота с двумя орто- и двумя мета-протонами кольца и с  $\alpha$ -протоном.

В экспериментальном спектре расщепление, вызванное этими протонами, трудно заметить; явно разрешается только триплет, обусловленный атомом азота ( $J = 1$ ). Однако после соответствующей обработки преобразованный спектр содержит 32 линии.

Приведенный спектр не смоделирован, а является результатом применения обратного оператора к реальному экспериментальному спектру для исключения искажений, обусловленных неоднородным уширением линий. Из преобразованного спектра можно получить постоянные сверхтонкого взаимодействия с орто- и мета-протонами кольца и протонами группы  $\text{CH}_3$ .

Очевидно, что рассмотренный метод можно применять в разных экспериментах. В случае ЭСР он особенно удобен, потому что сверхтонкая структура часто очень плохо разрешена.

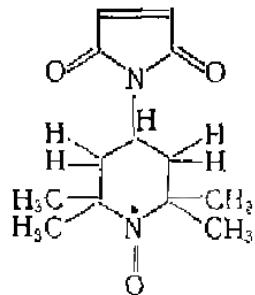
образом удается отделить стационарный ЭСР-уровень от уровня, получающегося, когда включено накачивающееся поле, и определить только искомые изменения. Запись спектра ДЭЭР заключается в регистрации разности ЭСР-линий, соответствующих включению и выключению накачки, при постоянно включенной измерительной системе и при периодическом изменении магнитного поля.

При исследовании свободных радикалов в растворе эффект ДЭЭР обусловлен двумя основными релаксационными процессами [32].

1. ДЭЯР-процесс. Влияние насыщающего поля на заселенность других ЭСР-уровней через кросс релаксационные процессы. Подобный механизм доминирует в слабых растворах, где обменное взаимодействие между спинами электролов пренебрежимо мало.

2. Обменный процесс. Обменное взаимодействие между спинами электронов. Существуют два основных обменных процесса: квантовомеханическое обменное взаимодействие, обсуждавшееся в гл. 1, и химический обмен. Оба механизма направлены на выравнивание разности заселенностей между всеми парами уровней сверхтонкой структуры. Обменные эффекты изучаются в ДЭЭР-экспериментах как функция температуры и (или) концентрации.

В качестве иллюстрации на рис. 3.18 приведены спектры ЭСР и ДЭЭР раствора нитрокси-радикала



в этилбензоле [31]. Спектр ЭСР (рис. 3.18, а) имеет три линии, соответствующие азоту ( $I = 1$ ) с постоянной расщепления  $a_N = 44$  МГц. Далее этот триплет расщепляется в результате взаимодействия с протонами, но структура расщепления очень плохо разрешена и не показана на рис. 3.18.

Спектр б на рис. 3.18 — это спектр ДЭЭР, полученный при коррекции частот накачивающего поля и поля измерительной системы

$$\nu_p - \nu_0 = a_N.$$

Амплитуда спектра ДЭЭР вычисляется из разности амплитуд для измерений без накачки и измерений с накачкой. Видно, что

две линии сверхтонкой структуры изменяются (уменьшается их интенсивность).

Спектр  $a$  соответствует случаю, когда частота в измерительной системе подбирается следующим образом.

$$\nu_p = \nu_0 + a\nu.$$

Спектры  $\alpha$  и  $\delta$  отвечают соответственно случаям

$$\nu_p = \nu_0 \mp 2a\nu,$$

т. е. здесь используется разделение на двойной интервал между линиями сверхтонкой структуры.

Влияние двух основных процессов релаксации, лежащих в основе ДЭЭР, показано для нитрокси-радикала на рис. 3.19, где

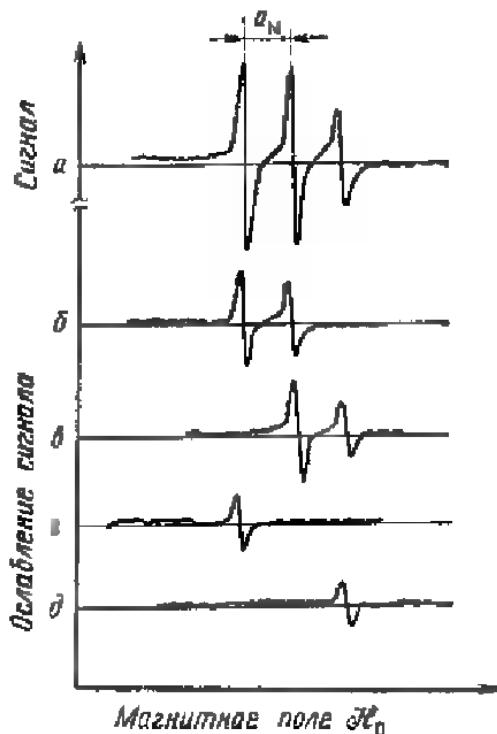


Рис. 3.18. Спектр ДЭЭР нитрокси-радикала [31]. См. текст.  
 $a$ —спектр ЭСР,  $\alpha$ —спектры ДЭЭР

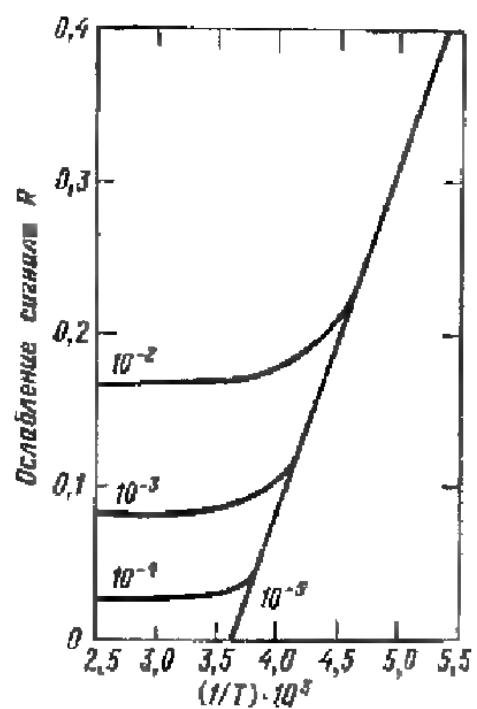


Рис. 3.19. Зависимость ослабления ДЭЭР-сигнала от температуры [26]. На кривых указана концентрация радикалов ( $M$ ).

приведена зависимость ослабления ЭСР-сигнала (т. е. амplitуды ДЭЭР-сигнала относительно амplitуды ЭСР-сигнала) от обратной температуры при различных концентрациях. При низких температурах ослабление сигнала не зависит от концентрации. Это показывает, что эффект ДЭЭР в основном описывается механизмом ДЭЯР. При высоких температурах обменный механизм становится существенным и уменьшение амplitуды с повышением концентрации происходит более интенсивно. Поэтому

становится шире в процессе их диффузии через кристалл. Таким образом, записывая полученный импульс тока, можно определить не только подвижность, но и распределение носителей заряда. Меняя полярность электродов, можно достичь прохождения дырок через кристалл и, следовательно, независимо определять подвижности электронов и дырок.

Пары электрон — дырка могут генерироваться при облучении органических жидкостей рентгеновскими лучами, гамма-лучами

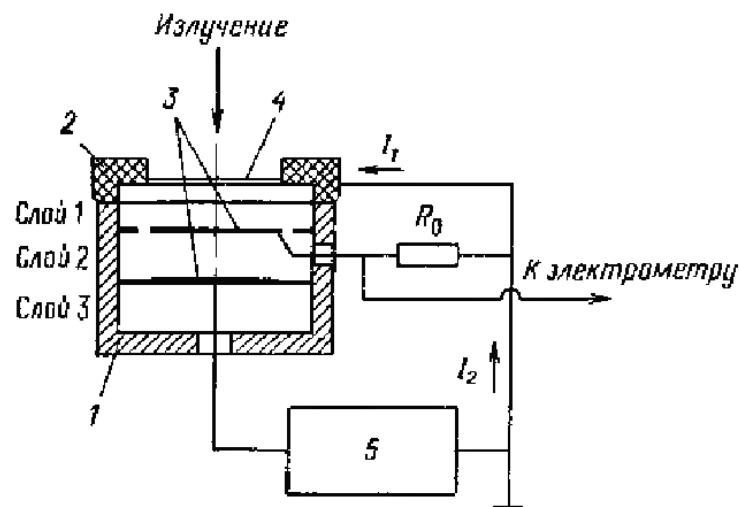


Рис. 3.23. Ячейка для измерения проводимости, индуцированной рентгеновскими лучами и гамма-лучами в твердом органическом веществе [42].

1 — металлический контейнер; 2 — цоколь; 3 — Al-электроды; 4 — Al-окошко;  
5 — источник напряжения

и нейтронами [41]. В подобных случаях электроны высвобождаются из атомов и молекул — основном за счет фотоэффекта и эффекта Комптона. Это приводит к появлению тока вдоль направления облучения (без наложения внешнего электрического поля). При последующей ионизации образуются электроны, движущиеся в различных направлениях, поэтому ток возникает лишь при наложении внешней разности потенциалов. Эти две компоненты тока могут быть разделены при помощи трехслойного «сандвичевого» элемента, показанного на рис. 3.23 [42]. Полный ток, протекающий через рассматриваемое сопротивление  $R_0$ , в отсутствие внешней разности потенциалов равен

$$I_{\text{total}} = I_1 - I_2. \quad (3.73)$$

В присутствии внешней разности потенциалов

$$I_{\text{total}}^{(+)} = I_1 - I_2 - I^+, \quad I_{\text{total}}^{(-)} = I_1 - I_2 + I^-, \quad (3.74)$$

где  $I^+$  и  $I^-$  — дополнительные токи, измеренные при положительной и отрицательной внешней разности потенциалов.

Токи  $I^+$  и  $I^-$  можно определить из уравнений (3.73) и (3.74). На практике для слоев 1 и 2 (рис. 3.23) используют обычно силиконовые масла или парафин.

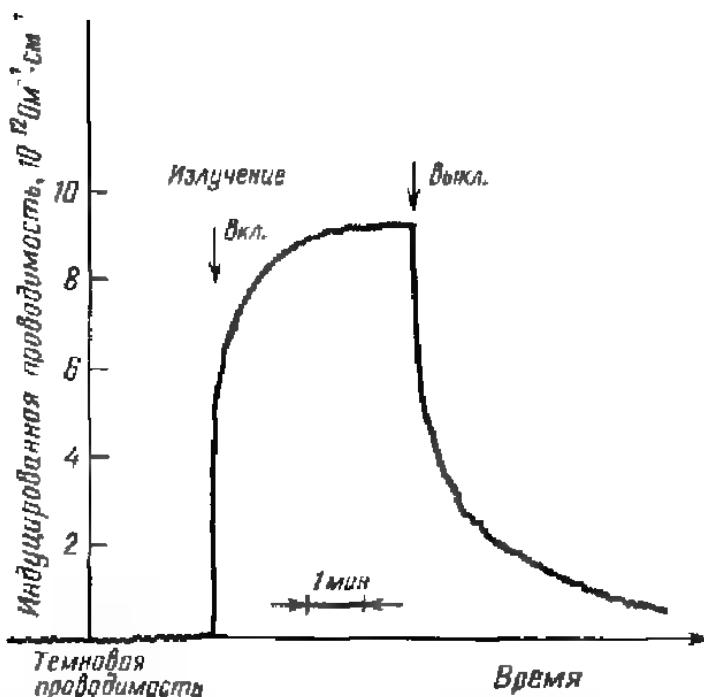


Рис. 3.24. Типичный импульс тока в органических материалах, обусловленный импульсным излучением.

Типичный импульс тока, обусловленный импульсным излучением, показан на рис. 3.24. Установлено, что проводимость зависит от дозы облучения  $R$  следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 + AR^n, \quad (3.75)$$

где  $\sigma_0$  — темновая проводимость при  $R = 0$ ,  $A$  — постоянная, а  $n$  зависит от распределения электронных ловушек в системе (значения  $n$  лежат между 0,5 и 1). Квазиравновесный уровень индуцированной проводимости обусловлен равновесием между скоростью образования, рекомбинацией и захватом носителей заряда. Эти процессы можно проанализировать и описать кинетически [43]. Таким способом определяется распределение ловушек в конкретных системах. При совместном использовании метода ЭСР и техники измерения проводимости, индуцированной излучением, было показано [44], что в органических монокристаллах, стеклах и полимерах реакции между свободными радикалами и электронами, вызванные облучением, возможны и идут по схеме



где  $R$  — радикал матрицы.

тремя основными релаксационными переходами. Движение по поверхности кристалла соответствует  $\alpha$ -переходу, который происходит в области от +10 до +60°C в зависимости от размеров кристалла. Аморфному состоянию соответствует  $\beta$ -переход, который происходит примерно при -10°C. Локальное движение главной цепи связано с  $\gamma$ -переходом, происходящим при температуре -150°C. Как показано на рис. 3.29,  $\beta$ -пик РТЛ наблюдается при температуре примерно -30°C, которая слишком низка для  $\beta$ -процесса. Положения  $\gamma$  и  $\gamma'$ -пиков РТЛ, по-видимому, соответствуют механическому  $\gamma$ -процессу, но эта температура очень близка к температуре облучения, при которой носители заряда попадают на ловушки. Очевидно, что высвобождение носителей заряда начинается немедленно после нагревания, что приводит к появлению пика на кривой свечения без каких-либо структурных переходов. Энергия активации, вычисленная из зарегистрированных при различных скоростях нагревания кривых свечения, также сильно отличается от энергии активации, полученной методом механической релаксационной спектроскопии.

### Термостимулированные токи (ТСТ) и диэлектрическая деполяризационная спектроскопия (ДДС)

В органических твердых телах захваченные заряды можно непосредственно детектировать при измерении тока, возникающего в результате изменения плотности заряда или концентрации эффективного дипольного момента в процессе высвобождения зарядов из ловушек.

В соответствии с законами электродинамики любое изменение плотности заряда приводит к току. За высвобождением зарядов из ловушек следует рекомбинация или повторный захват носителей заряда, что всегда включает изменение плотности заряда и, следовательно, сопровождается появлением тока. Более того, любой заряд во внешнем электрическом поле, согласно уравнениям Максвелла, должен порождать ток. Это означает, что персонализированная диполей также приводит к току, называемому током смещения.

Тот факт, что в твердых телах захваченные заряды вызывают постоянную поляризацию, известен очень давно [59]. В некоторых случаях постоянная поляризация столь высока, что образец в целом становится заряженным. Такое состояние называют электретом. Электрет — это электростатический аналог постоянного магнита, т. е. большой электрический диполь.

Обычно постоянная поляризация не настолько высока, чтобы вызывать большую объемную поляризацию, но достаточна для детектирования термостимулированного тока. При этом образец

нагревают с постоянной скоростью и измеряют ток короткого замыкания как функцию температуры. Таким способом получают характеристические максимумы. Экспериментальная установка показана на рис. 3.31. Техника здесь аналогична используемой в радиотермolumинесценции. Существенное отличие состоит в том, что при записи электрического тока как функции температуры детектируются все процессы, включающие изменение внутренней плотности заряда, в то время как в методе РТЛ

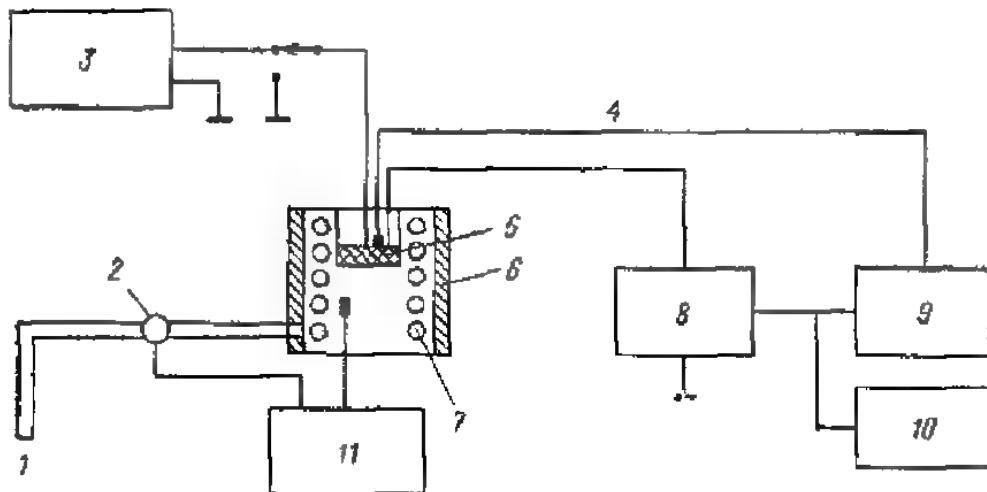


Рис. 3.31. Схема установки для измерения кривых свечения ТСГ

1 — жидкый азот; 2 — магнитный клапан; 3 — источник постоянного тока; 4 — четырьмя термопары меди — константан; 5 — образец; 6 — нагреватель; 7 — амперметр; 8 — электрометр; 9 — двухкоординатный самописец; 10 — самописец X (1); 11 — устройство для программирования температуры.

наблюдается только рекомбинационная люминесценция высвобождаемых из ловушек электронов и дырок.

Термостимулированный ток в органических твердых телах обусловлен следующими основными процессами:

- высвобождением электронов и (или) дырок из ловушек;
- высвобождением ионов (примесей) из ловушек;
- изменением дипольной ориентации и (или) концентрации эффективного дипольного момента, обусловленного положительными и отрицательными зарядами, захваченными в близко расположенные ловушки (дипольные дефекты);
- изменением дипольной ориентации матрицы (матричные диполи).

Существуют два основных экспериментальных метода изучения постоянной поляризации.

*Метод I. Измерение термостимулированного тока (ТСТ).* Образец облучают при низких температурах рентгеновскими лучами, гамма-лучами или ускоренными электронами. При нагревании регистрируется ток, обусловленный в основном

триплета. Вероятность спонтанного обращения в парапостояние (синглет) в результате «перевертывания» спина очень мала. Однако в результате взаимодействия с неспаренным спином свободного радикала может индуцироваться обмен спинами в *o*-Ps, в результате чего образуется *n*-Ps с малым временем жизни. Таким образом, измеряя времена жизни, можно изучать орто-пара-превращения позитрония, индуцированные взаимодействием со

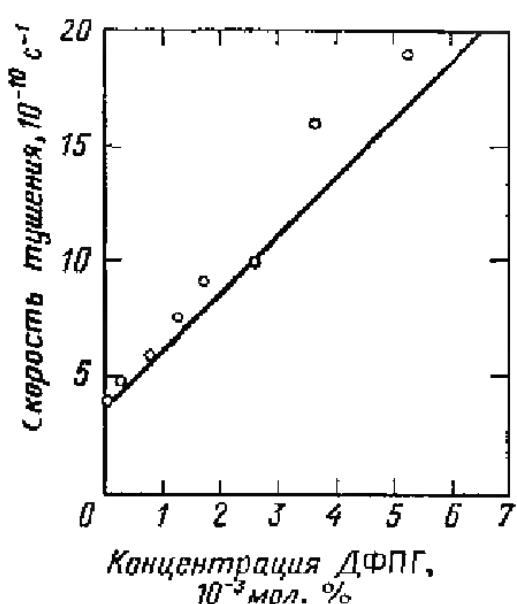


Рис. 3.37. Парамагнитное тушение позитрония в растворе  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила в бензole [69].

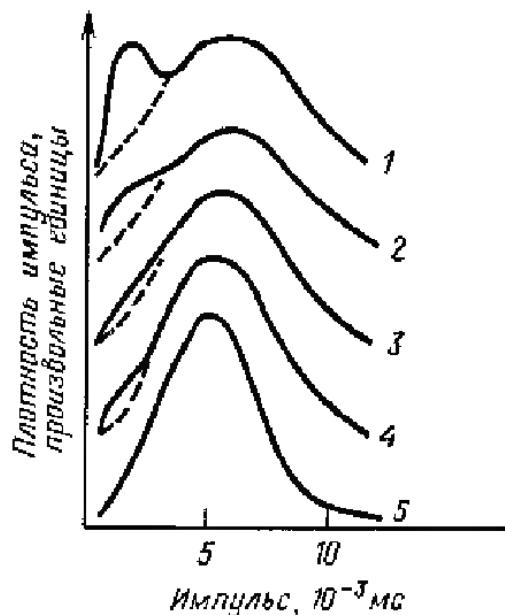
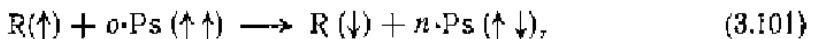


Рис. 3.38. Кривые угловой корреляции для галогензамещенных гексанов [70].

1—гексан, 2—фторгексан, 3—хлоргексан; 4—бромгексан, 5—иодгексан

свободными радикалами. Возможная реакция между радикалами и *o*-Ps состоит в прямом обмене электроном



где R — свободный радикал и стрелками показана ориентация спинов электрона и позитрона.

Указанный процесс называют «перевертыванием» спина, потому что ориентация спина радикала и спина электрона в позитронии изменяется на противоположную [4]. В качестве примера на рис. 3.37 показано парамагнитное тушение времени жизни  $\tau_2$  позитронов в бензольном растворе  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразила как функция концентрации [69]. В этом случае время жизни существенно уменьшается с увеличением концентрации свободных радикалов, но относительная интенсивность почти не изменяется.

### Измерение угловой корреляции

В качестве примера кривых угловой корреляции на рис. 3.38 показаны плотности импульсов  $N(p)$  для гексана, фтор-, хлор-, бром- и иодгексана [70]. В разд. 3.1 было отмечено, что из кривых 2 $\gamma$ -угловой корреляции можно получить скорость  $v$  соответственно импульс центра масс пары электрон — позитрон. Импульсы, вычисленные таким способом (в единицах  $m \cdot 10^{-3}$ ) как функция соответствующего распределения импульса, имеют вид

$$N(p) = 4\pi p^2 \rho(p), \quad (3.102)$$

где  $\rho(p)$  — плотность импульса.

В реальных измерениях 2 $\gamma$ -совпадения подсчитывают как функцию угла  $\theta$  относительной ориентации детекторов в установке, показанной на рис. 3.3. Скорость счета, измеряемая как функция угла  $\theta$ , имеет вид

$$C(\theta) = A \int_{\theta}^{\infty} \rho(p) p dp, \quad (3.103)$$

где  $A$  — постоянная прибора. Таким образом, распределение плотности импульса оказывается следующим:

$$\rho(p) = \frac{1}{A\theta} \frac{dC(\theta)}{d\theta}. \quad (3.104)$$

Как показано на рис. 3.38, кривая распределения плотности импульса для гексана имеет два пика, один из которых наблюдается при низких значениях импульса и связан с аннигиляцией паропозитрона. Видно, что интенсивность этого пика снижается при введении атомов галогенов. Это согласуется с интерпретацией долгоживущей компоненты кривой распада, обсуждавшейся выше. Интенсивность острого пика кривой угловой корреляции  $I_n$  связана с интенсивностью долгоживущей компоненты кривой распада:

$$I_n \approx \frac{1}{3} I_2. \quad (3.105)$$

Широкий пик на кривой распределения импульса соответствует процессу прямой аннигиляции [71].

### Реакции позитрония

Позитроний во многом аналогичен атому водорода, однако имеются некоторые важные отличия. Атом водорода является свободным радикалом, так как содержит электрон с неспаренным спином, в то время как ортопозитроний представляет бирадикал, поскольку его полный электронный спин равен единице; в то же

азимутальную часть волновой функции можно представить в виде

$$\begin{aligned} Y_l^{\cos m_l \Phi} &= C \Theta_l^{m_l} \cos [m_l \Phi], \\ Y_l^{\sin m_l \Phi} &= C \Theta_l^{m_l} \sin [m_l \Phi], \end{aligned} \quad (4.16)$$

где  $C$  — нормировочный множитель. Эти функции действительны и являются собственными функциями оператора квадрата орбитального момента импульса  $\hat{L}^2$ , а не оператора  $L_z$ . При такой записи орбитали, соответствующие  $n = 1$  ( $K$ -оболочка) и  $n = 2$

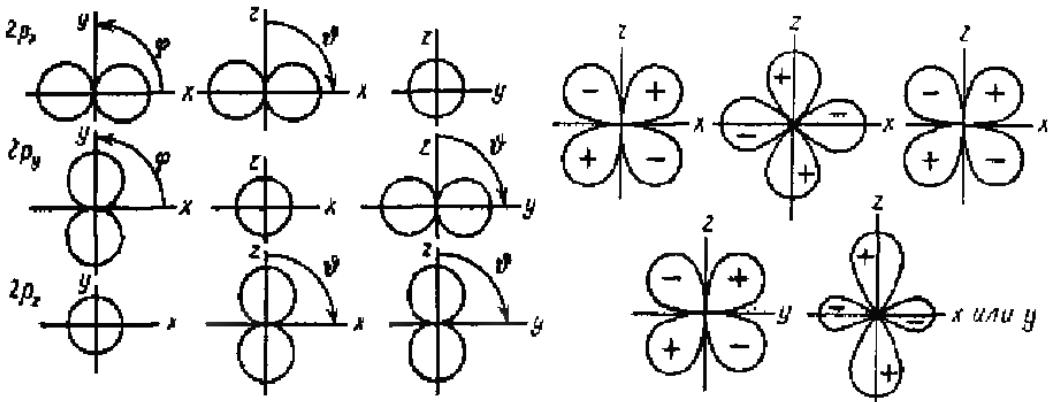


Рис. 4.3. Полярные диаграммы для  $p$ -орбиталей.

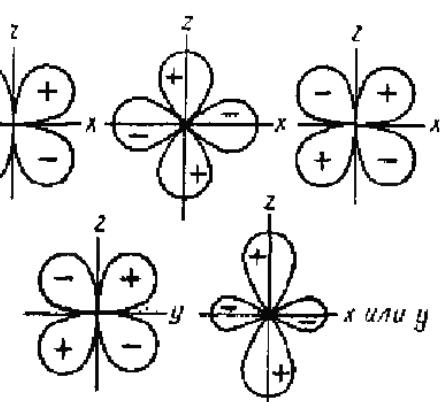


Рис. 4.4. Полярные диаграммы для  $d$ -орбиталей.

( $L$ -оболочка), в сферической системе координат, фиксированной на ядре, имеют следующий вид:

$$\psi_{100} = 1s = \pi^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{e^2 m^*}{\hbar V} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\sigma), \quad (4.17)$$

$$\psi_{200} = 2s = \frac{1}{4} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{e^2 m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} (2 - \sigma) \exp\left(-\frac{1}{2}\sigma\right), \quad (4.18)$$

$$\psi_{2,1,\cos \varphi} = 2p_x = f(r) \sin \theta \cos \varphi, \quad (4.19)$$

$$\psi_{2,1,\sin \varphi} = 2p_y = f(r) \sin \theta \sin \varphi, \quad (4.20)$$

$$\psi_{2,1,0} = 2p_z = f(r) \cos \theta, \quad (4.21)$$

где

$$f(r) = \frac{1}{4} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{e^2 m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma \exp\left(-\frac{\sigma}{2}\right)$$

и

$$\sigma = \frac{2em^*n}{\hbar^2} r = \frac{1}{2} nr.$$

Угловые части для  $p$ - и  $d$ -орбиталей показаны при помощи полярных диаграмм на рис. 4.3 и 4.4 соответственно. Положительный и отрицательный знаки означают лишь, что  $\cos \varphi > 0$  или  $< 0$  в определенных областях. Такое представление помо-

гает при рассмотрении свойств симметрии атомных орбиталей и будет использовано в гл. 6 при обсуждении химической связи.

Из полярных диаграмм видно, что орбитали состояний с  $l \neq 0$  имеют узлы — начале координат. Таким образом, — отличие от  $s$  состояний вероятность нахождения электрона вблизи ядра для  $p$ -,  $d$ -,  $f$ - состояний очень мала.

Это также иллюстрирует рис. 4.5, где вероятностное распределение электронной плотности для  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ - и  $3p$ -состояний

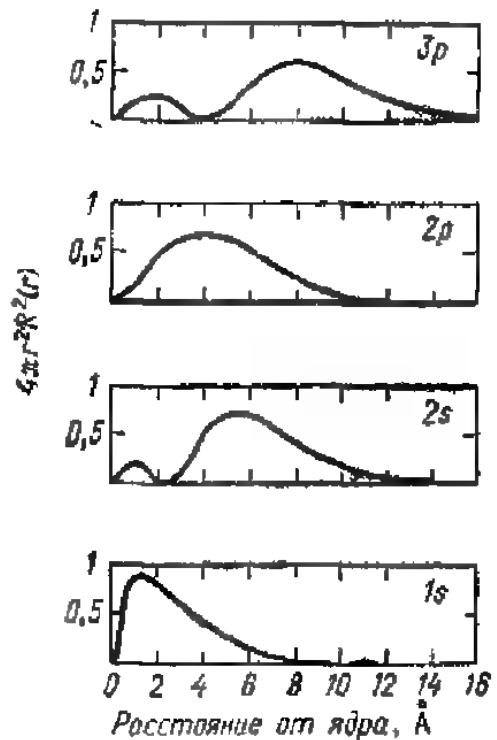


Рис. 4.5. Радиальное распределение электронной плотности для различных состояний атома водорода.

представлено в виде функции расстояния от ядра. Электрон наиболее сильно связан — самом низком энергетическом состоянии и становится все более и более делокализованным в возбужденных состояниях.

Очень наглядная картина получается при вычислении наиболее вероятных радиусов орбит электронов. Вероятность нахождения электрона в сферическом слое объема  $4\pi r^2 dr$  равна  $\rho(r) = 4\pi r^2 R^2 dr$ . На рис. 4.5 эта вероятность представлена как функция переменной  $r$  для различных орбиталей. Для  $1s$ -орбитали функция распределения имеет максимум на расстоянии  $r_0 = h^2/e^2 m^*$ , соответствующем радиусу первой орбиты в классической теории Бора. Для  $2s$ -орбитали имеются два максимума, для  $3s$ -орбитали — три и т. д. Следовательно, можно представить  $ns$ -орбиталь как совокупность  $n - 1$  слоев, окружающих ядро. Эти слои соответствуют орбитам электронов, обращающимся вокруг ядра, согласно классической модели атома Бора, и называются  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -,  $N$ -... оболочками для  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ .

антисимметризации и развито Фоком и Слейтером для детерминантных волновых функций. Задача состоит в определении среднего значения полного гамильтониана [уравнение (4.39)] из антисимметризованных волновых функций вида (4.36), отвечающих конфигурации закрытой оболочки. Вариационный принцип используется для нахождения таких антисимметризованных ортонормированных волновых функций, при которых достигается минимум полной энергии. Применение вариационного принципа приводит к следующим интегродифференциальным уравнениям, которые известны как уравнения Хартри — Фока [10]:

$$\left[ \hat{H}_{\mu}^0 + \sum_j (2\hat{\mathcal{I}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j) \right] \Phi_i = \sum_j \Phi_j \lambda_{ij}, \quad (4.43)$$

где  $\hat{H}_{\mu}^0$  — гамильтониан системы невзаимодействующих частиц для  $\mu$ -го электрона,  $\Phi_i$  — волновые функции,  $\lambda_{ij}$  — постоянные,  $\hat{\mathcal{I}}_j$  — кулоновский интегральный оператор, определяемый уравнением

$$\hat{\mathcal{I}}_j(\mu) \Phi_i(\mu) = \left\langle \Phi_i(v) \left| \frac{1}{r_{\mu v}} \right| \Phi_j(v) \right\rangle \Phi_i(\mu). \quad (4.44)$$

Кулоновский оператор соответствует эффективному электростатическому потенциалу заряда с плотностью распределения  $\Phi_i^* \Phi_i$ . С использованием этого обозначения кулоновские интегралы  $\mathcal{I}_{ij}$  записываются как

$$\mathcal{I}_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{I}}_j | \Phi_i \rangle. \quad (4.45)$$

Обменный оператор  $\hat{\mathcal{K}}_j$  определяется уравнением

$$\hat{\mathcal{K}}_j(\mu) \Phi_i(\mu) = \left\langle \Phi_i(\mu) \left| \frac{1}{r_{\mu v}} \right| \Phi_j(v) \right\rangle \Phi_i(\mu). \quad (4.46)$$

Обменные интегралы можно представить в виде

$$\mathcal{K}_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{\mathcal{K}}_j | \Phi_i \rangle. \quad (4.47)$$

Уравнения Хартри — Фока могут быть записаны в простой матричной форме, если определить оператор Хартри — Фока как

$$\hat{F} = \hat{H}_{\mu}^0 + \sum_j (2\hat{\mathcal{I}}_j - \hat{\mathcal{K}}_j). \quad (4.48)$$

Соответствующее матричное уравнение имеет вид

$$\hat{F}\Phi = \Phi\lambda, \quad (4.49)$$

где  $\Phi = (\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N)$  и матрица

$$\lambda = \begin{vmatrix} \lambda_{11} & \dots & \lambda_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ \lambda_{N1} & \dots & \lambda_{NN} \end{vmatrix}$$

Как следует из уравнения (4.49), метод Хартри — Фока — это тоже приближение невзаимодействующих частиц, эффекты межэлектронного взаимодействия в котором учитываются при помощи кулоновского и обменного операторов, а также путем использования антисимметризованных волновых функций. Уравнения Хартри — Фока можно решать методом итераций, приводящим к определенным численным значениям, а не к аналитическому выражению для волновой функции. Кроме численного интегрирования можно задать набор пробных волновых функций в качестве базиса ■ решать уравнение (4.49) последовательными приближениями. Этот метод дает аналитическое выражение для волновой функции [10].

Собственные значения энергий, вычисленные методом Хартри — Фока, обычно имеют точность до 1% для конфигураций закрытой оболочки [11]. Для конфигураций открытой оболочки этот метод не столь удовлетворителен.

Термин «самосогласованное поле» связан с тем, что при выполнении последовательных приближений значения кулоновского и обменного операторов, которые описывают межэлектронные взаимодействия, становятся все более и более точными. Если разность между значениями полного оператора Хартри — Фока, построенного из волновых функций, полученных на  $n$  и  $n+1$  шагах последовательного приближения, стремится к нулю, то соответствующие волновые функции называются орбиталами самосогласованного поля (ССП-орбитали). В этом случае выражения для орбиталей достаточно точны при описании поля, в котором движется электрон.

В предложенном ранее приближении Хартри использовалось неантисимметризованное простое произведение волновых функций вида

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(i).$$

Соответственно не учитывался спин электрона. Этот метод известен как метод ССП Хартри. Собственные значения энергии и распределения электронной плотности, вычисленные этим простым методом, иногда удивительно точны. Причина состоит в том, что в методе ССП Хартри спин-спиновые взаимодействия полностью исключаются, а ошибки, обусловленные взаимодействием электронов с параллельными и антипараллельными спинами, взаимно компенсируются. В методе ССП Хартри — Фока взаимодействие электронов с параллельными спинами описывается достаточно хорошо, так как антисимметризация волновых функций включает учет эффекта взаимного отталкивания электронов с параллельными спинами. Однако при этом предполагается, что электроны с антипараллельными спинами

вокруг результирующего момента  $\mathbf{J}$ . Строго говоря, квантовые числа  $L$  и  $S$  не имеют смысла, поскольку операторы  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и  $\hat{\mathbf{S}}^2$  не коммутируют с полным гамильтонианом. В приближении  $\mathbf{LS}$ -связи энергия спин-орбитального взаимодействия считается настолько малой, что квантовые числа  $L$  и  $S$  можно рассматривать как «хорошие», т. е. что  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  приближенно являются постоянными движениями.

Энергия спин-орбитального взаимодействия равна среднему значению оператора  $H_{so}$

$$E_{so} = \langle \hat{H}_{so} \rangle_{av}. \quad (4.74)$$

Для  $\mathbf{LS}$ -связи

$$H_{so} \approx \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} [\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2] \quad (4.75)$$

так как оператор полного момента имеет вид

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}) = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}. \quad (4.76)$$

Соответственно энергия спин-орбитального взаимодействия (в случае  $\mathbf{LS}$ -связи) равна

$$E_{so} = \frac{1}{2} A_{so} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (4.77)$$

где  $A_{so}$  — постоянная спин-орбитального взаимодействия, которая для одноэлектронного атома определяется выражением

$$A_{so} = \int_0^\infty [R(r)]^2 \xi(r) r^2 dr; \quad (4.78)$$

константа  $\xi$  ■ (4.78) дается формулой (4.65).

Постоянную спин-орбитального взаимодействия можно непосредственно измерить спектроскопическими методами; ее значение быстро увеличивается с ростом заряда атома  $Z$ .

### Кратность атомных энергетических уровней

Непосредственным следствием спин-орбитального взаимодействия является частичное снятие вырождения атомных энергетических уровней: образуются мультиплетные уровни. В случае  $\mathbf{LS}$ -связи эту мультиплетность легко объяснить. В общем случае вычисление мультиплетной структуры достаточно сложно.

Основные характеристики атомных энергетических уровней (термов) ■ соответствующих атомных спектров можно интерпретировать на основе следующих предположений:

1. Полный гамильтониан приближенно считается гамильтонианом в центрально симметричном поле, так что определены

квантовые числа индивидуальных электронов  $l$  и  $m_l$ . Это соответствует приближению ССП Хартри — Фока, обсуждавшемуся в предыдущем разделе.

2. Для спин орбитального взаимодействия используется приближение LS-связи.

Атомные энергетические термы в этом случае симболически записываются в виде

$$^{AS+1}L_J,$$

где  $S$  — квантовое число спина атома,  $L$  и  $J$  — соответственно квантовые числа орбитального и полного моментов атома. Квантовые числа отдельных электронов обозначают строчными буквами  $s$ ,  $l$ ,  $j$ , а соответствующие величины для атома в целом — прописными буквами  $S$ ,  $L$ ,  $J$ . Принято обозначать атомные состояния с  $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  как  $S, P, D, F, G, \dots$ , аналогично соответствующим одноэлектронным состояниям ( $s, p, d, f, g, \dots$ ). Например, символ  $^3P_0$  обозначает состояние с квантовыми числами  $S = 1, L = 1, J = 0$ .

Мультиплетность термов легко объяснить, исходя из хартри-фоковских детерминантных волновых функций. Для конфигурации закрытой оболочки, описанной в предыдущем разделе, волновая функция имеет вид

$$\Psi_{cs} = (\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_N \bar{\Phi}_N), \quad (4.79)$$

где все возможные пространственные орбитали (всего  $2L + 1$ ) заполнены парами электронов с антипараллельными спинами. Волновая функция строится так, что спины на каждой орбитали взаимно компенсируются, поэтому  $S = 0$  и  $2S + 1 = 1$ . Из этого следует, что для закрытых оболочек  $J = 0$ . Таким образом, состояние с полностью заполненными оболочками всегда есть  $^1S_0$ .

Волновая функция атома с конфигурацией открытой оболочки строится из части, соответствующей закрытой оболочке (подоболочка), содержащей  $2V$  электронов с попарно антипараллельными спинами, и части, соответствующей открытой оболочке с  $M$  спин-орбиталями. Полная волновая функция имеет вид

$$\Psi_{os} = |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_{2N} \bar{\Phi}_{2N} S_{2N+1} S_{2N+2} \dots S_{2N+M}| \quad (4.80)$$

и не обязательно является собственной функцией оператора  $\hat{S}^2$ .

Например, электронная конфигурация атома углерода  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$  состоит из части, соответствующей закрытой оболочке  $(1s)^2(2s)^2$  с  $M_L = M_S = L = S = 0$ , и части, соответствующей открытой оболочке  $(2p)^2$  (см. выше).

Простейший случай атома с открытой оболочкой — это конфигурация закрытой оболочки и одной спин-орбитали. Сюда относятся атомы элементов IA группы периодической системы

Магнитные дипольные переходы проявляются при эффекте Зеемана и в спектроскопии магнитного резонанса (см. гл. 3, 5 и 6). В этих случаях индуцированное излучение или поглощение обусловлены исключительно взаимодействием электромагнитной волны с магнитным моментом системы.

Электрические квадрупольные переходы наблюдаются реже.

### Правила отбора при электрическом дипольном переходе в случае водородоподобных орбиталей

Как было показано в разд. 4.1, водородоподобные (одноэлектронные) пространственные орбитали имеют следующий общий вид:

$$\Phi_{n, l, m} = R_{nl}(r) \Theta_l^{m_l}(\theta) \exp(im_l\phi).$$

Частота переходов между состояниями с квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $n'$ ,  $l'$ ,  $m'_l$  пропорциональна квадрату модуля приведенных ниже дипольных моментов перехода:

$$\begin{aligned}\mu_x &= \langle \Phi_{n, l, m_l} | x | \Phi_{n', l', m'_l} \rangle, \\ \mu_y &= \langle \Phi_{n, l, m_l} | y | \Phi_{n', l', m'_l} \rangle, \\ \mu_z &= \langle \Phi_{n, l, m_l} | z | \Phi_{n', l', m'_l} \rangle.\end{aligned}\quad (4.88)$$

Из формул (4.88), зная волновые функции  $\Phi$ , можно получить значения  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ ,  $\mu_z$ . Условия, при которых соответствующие интегралы отличны от нуля, называют правилами отбора. Для отдельных электронов правила отбора записывают так

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m_l = 0. \quad (4.89)$$

Переходы, определяемые этими правилами, соответствуют испусканию плоскополяризованного излучения; однако направление поляризации в отсутствие внешнего поля остается неопределенным. В случае такого поля, как, например, при эффекте Зеемана, обсуждавшемся в предыдущем разделе, проекция дипольного момента перехода на направление поля вызывает линейно поляризованное излучение ( $\sigma$ -поляризация). Две другие компоненты определяют плоскость, в которой излучение циркулярно-поляризовано ( $\pi$ -поляризация). Этот процесс описывается дипольным моментом перехода, отвечающим величине

$$x \pm iy = r \sin \theta \exp(\pm i\phi);$$

соответствующий дипольный момент перехода записывается в виде

$$\mu_{xy} = \langle \Phi_{n, l, m_l} | x \pm iy | \Phi_{n', l', m'_l} \rangle.$$

Можно показать, что величина  $(\mu)_{av}$  также отлична от нуля, если выполняются правила отбора (4.89).

Как было отмечено в гл. 1, вероятности перехода в спектроскопии выражаются через силу осциллятора, которая тоже пропорциональна квадратам моментов перехода [см. уравнение (1.98)].

Установленные правила отбора позволяют рассматривать лишь те переходы, для которых сила осциллятора отлична от нуля независимо от интенсивности соответствующей линии спектра.

### Правила отбора при электрическом дипольном переходе в случае многоэлектронного атома

Формально процедура вычисления дипольного момента перехода (силы осциллятора) для многоэлектронного атома такая же, как и для однозелектронного. Существенное различие связано с тем, что следует принимать во внимание межэлектронное отталкивание и спин-орбитальное взаимодействие. Однако ввиду того, что здесь полная волновая функция имеет достаточно сложный вид, сами вычисления становятся сложнее. Правила отбора в случае LS-связи записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0, \\ \Delta L &= 0, \pm 1, \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0), \\ \Delta M_J &= 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ для } \Delta J = 0).\end{aligned}\tag{4.90}$$

Первое правило отбора  $\Delta S = 0$  является следствием ортогональности спиновых волновых функций и верно, только если спин-орбитальное взаимодействие мало. Для более тяжелых атомов, где спин-орбитальное взаимодействие велико, наблюдаются переходы с  $\Delta S \neq 0$ ; такие переходы называют запрещенными по спину.

Второе правило отбора  $\Delta L = 0, \pm 1$  также верно лишь в случае слабого спин-орбитального взаимодействия. В атомах, характеризующихся сильным спин-орбитальным взаимодействием, часто наблюдаются переходы с  $\Delta L = 2$ .

В случае jj-связи имеют место следующие общие правила отбора:

$$\begin{aligned}\Delta J &= 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0), \\ \Delta M_J &= 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ для } \Delta J = 0).\end{aligned}\tag{4.91}$$

Эти правила сходны с соответствующими правилами отбора в случае LS-связи, единственное различие состоит в том, что нет правил отбора по  $L$  и  $S$ , так как эти величины вообще не

элемент (призма или решетка) действует как источник монохроматического излучения. Выбор определенной длины волны производится при вращении источника или диспергирующего элемента. Используя определенные механические системы, можно

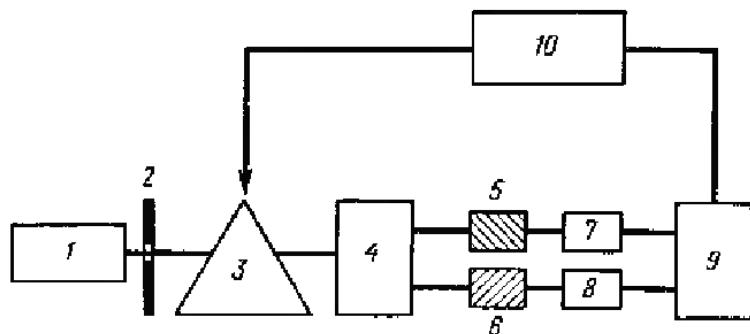


Рис. 4.21. Упрощенная схема спектрометра для измерения поглощения.

1 — источник; 2 — щель; 3 — диспергирующий элемент; 4 — делитель луча; 5 — образец; 6 — эталон; 7, 8 — детекторы; 9 — усилитель; 10 — механическая передача

получить линейную шкалу измерения длин волн или волновых чисел. В современных спектрометрах производится разделение монохроматического света на два луча: один проходит через

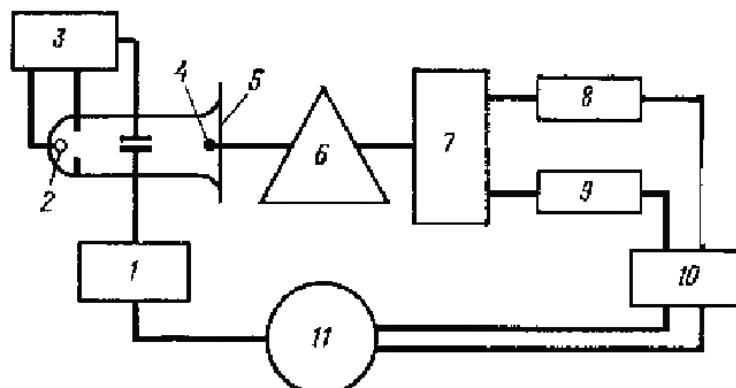


Рис. 4.22. Упрощенная схема сканирующего спектрометра для измерения поглощения.

1 — контур развертки; 2 — катод; 3 — источник питания; 4 — флуоресцирующее пятно; 5 — кварцевое окно; 6 — диспергирующий элемент; 7 — делитель луча; 8, 9 — умножители; 10 — дифференциальный усилитель; 11 — телевизионная трубка.

ячейку с исследуемым веществом, а другой — через вещество, выбранное для сравнения (эталон). Это необходимо для количественного анализа. В качестве детекторов применяют полупроводники (фотоэлементы) или фотоумножители (при помощи таких спектрометров можно изучать газообразные жидкые и твердые образцы).

Спектрометры для измерения поглощения очень часто применяют как анализаторы продуктов протекающей реакции; при этом используют излучение определенной длины волны. Иногда реакция протекает так быстро, что при помощи спектрометров с механическим управлением не удается следить за ее ходом. В этом случае применяют быстрые, сканирующие спектрометры. Схема такого спектрометра изображена на рис. 4.22. Для выделения определенной спектральной области в таких спектрометрах изменяют положение источника излучения. Пучок быстрых электронов, сталкивающихся со сцинтилирующей поверхностью, дает яркое световое пятно. Подобная система применяется в телевизионных приемниках. Положение светового пятна на сцинтилирующем экране смещается периодически на определенное расстояние при помощи приложения переменного электрического поля перпендикулярно пучку. Так как относительное положение источника и детектора при этом меняется, детектор фиксирует спектр. Детектором может служить обычная, лишь несколько модифицированная, телевизионная трубка. Этим путем можно получать спектр в течение очень короткого времени, зависящего от развертки частоты. Спектр можно также сфотографировать кинокамерой. Подобная техника позволяет изучать очень быстрые реакции.

#### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Puri I. L. *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.
2. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
3. Берн Г., Солитер Е., Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, М., 1960.
4. Löwdin P. O. *J. Mol Spectroscopy*, 3, 46 (1959); *Fock V. A.*, *Z. Physik* 83, 855 (1930).
5. Pauli W., *Z. Physik*, 43, 601 (1927).
6. Slater J. C., *Phys. Rev.*, 34, 1293 (1929).
7. Darwin C. G., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A116, 227 (1927).
8. Löwdin P. O., *Adv. Chem. Phys.*, 2, 207 (1959).
9. Hartree D. R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89 (1928). Fock I., *Z. Physik*, 61, 126 (1930); Slater J. C., *Phys. Rev.*, 35, 210 (1930).
10. Mulliken R. S., *Rev. Mod. Phys.*, 32, 282 (1960).
11. Herman F., Skulman S., *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, 1963.
12. Brilouin L., *Les Champs «Self-Consistens» de Hartree et de Fock*, Hermann Cie, Paris, 1934.
13. Löwdin P. O., *Adv. Chem. Phys.* 2, 207 (1959); *Rev. Mod. Phys.*, 32, 328 (1960); Yoshizumi H., *Adv. Chem. Phys.*, 2, 323 (1959); Roothaan C. C., *J. Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951).
14. Slater J. C., *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930).
15. Kopmans T. A., *Physica*, 1, 104 (1933).
16. Shull H., Löwdin P. O., *J. Chem. Phys.*, 23, 1565 (1955); 30, 617 (1959).
17. Beachamip J. L., Anders L. R., Baldeschwieler J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4569 (1967); Hems J. M. S., *Anal. Chem.*, 41, 22A (1969).

В общем случае, чем значительнее изменение спина, тем больше время жизни соответствующего энергетического уровня. Изомерные состояния могут образовываться как промежуточные в ядерных реакциях или при распаде ядер; иногда они встречаются в природе.

Как будет показано в разд. 5.4, некоторые изомерные переходы сопровождаются строго монохроматическим излучением, энергия которого определяется химической и физической структурами ядра изомера. На этом явлении основан эффективный метод изучения химической структуры при помощи ядерной спектроскопии — мессбауэровская спектроскопия.

## 5.2. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ЯМР)

Как было отмечено в разд. 5.1, ядра с большим массовым числом обладают магнитным моментом  $\mu_I$ , связанным со спином ядра  $I$ . В общем случае магнитный момент равен

$$\mu_I = g_I \frac{e}{2m} I, \quad (5.7)$$

где  $e$  — заряд ядра,  $m$  — масса ядра,  $g_I$  — ядерный  $g$ -фактор; его значение для протона равно 2,8. Множитель  $e\hbar/2m_p c$  (где  $e$  — заряд ядра,  $m_p$  — масса протона) называют ядерным магнетоном. Ядерный магнитный момент часто записывают просто в виде

$$\mu_I = \gamma_n I, \quad (5.8)$$

где  $\gamma_n = g_I e/2mc$  — ядерное гиromагнитное отношение.

В сильных внешних магнитных полях ядро со спином  $I$  и магнитным моментом  $\mu_I$  имеет потенциальную энергию

$$E = -\mu_I \mathcal{H}_0 = -\gamma_n I \mathcal{H}_0, \quad (5.9)$$

где  $\mathcal{H}_0$  — напряженность магнитного поля.

Так как момент  $I$  квантован, собственные значения энергии взаимодействия магнитного поля с ядерным моментом записываются в виде

$$E = -\gamma_n \mathcal{H}_0 m_I, \quad (5.10)$$

где  $m_I = -I, -I+1, \dots, I+1$  — магнитное квантовое число, пробегающее  $2I+1$  значение (см. разд. 1.3).

Согласно уравнению (5.9), энергетический уровень ядра, вырожденный в отсутствие магнитного поля (уровень в пулевом поле), расщепляется на  $2I+1$  компонент. Полобное расщепление для протона ( $I = 1/2$ ) — для ядер  $^{11}\text{B}$  показано на рис. 5.4. В случае протона имеются два магнитных энергетических уровня, соответствующих следующим случаям: спин

направлен «вверх» ( $I = +\frac{1}{2}$ ) и спин направлен «вниз» ( $I = -\frac{1}{2}$ ). Для ядер  $^{11}\text{B}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ) имеются четыре таких уровня, соответствующих собственным значениям спина чири  $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$  соответственно.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — метод индуцирования магнитных дипольных переходов между ядерными магнитными подуровнями. Соответствующий спектр называется спектром магнитного резонанса (спектр ЯМР). Метод магнитного резонанса был открыт в 1946 г. Парседом и Блохом [7].

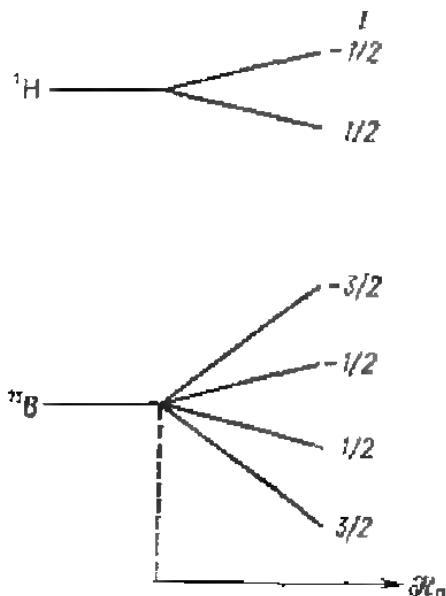


Рис. 5.4. Расщепление энергетического уровня протонов ( $I = \frac{1}{2}$ ) и ядер  $^{11}\text{B}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ) в сильном магнитном поле  $\mathcal{H}_0$ .

Правило отбора для магнитных дипольных переходов имеет вид

$$\Delta m_I = \pm 1, \quad (5.11)$$

поэтому угловая частота испускаемого или поглощающего излучения равна

$$\omega = \gamma_n \mathcal{H}_0. \quad (5.12)$$

То есть частота излучения, испускаемого или поглощаемого ядерной спиновой системой во внешнем магнитном поле  $\mathcal{H}_0$ , зависит только от ядерного момента и напряженности поля. Резонансные частоты некоторых атомов в поле напряженностью 15 кГс даны в табл. 5.2. Такие резонансные поля соответствуют идеальному случаю, когда атомы изолированы. Условие резонанса в реальном случае выражается следующим образом:

$$\omega = \gamma_n (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I), \quad (5.13)$$

где  $\mathcal{H}_I$  — дополнительное локальное магнитное поле окружающих ядер и электронов молекулы. При этом расположение резонансных линий в спектре зависит от химической структуры

$180^\circ$  от линий поглощения. По мере релаксации степень отрицательной поляризации уменьшается до нуля, и заселенности уровней выравниваются. В этот момент скорость поглощения равна скорости испускания, причем интенсивность соответствующей резонансной линии убывает до нуля. Эта область называется насыщением. По мере достижения спиновой системой большинства равновесия поляризация становится положительной, что приводит к увеличению интенсивности линии поглощения, как это и показано на рисунке. При равновесии интенсивность линии поглощения постоянна. Весь процесс в указанном случае занимает  $\sim 40$  с, так что его легко наблюдать экспериментально.

Условие того, насколько быстрым должно быть начальное прохождение области резонанса для получения отрицательной поляризации, определяется временем спин-спиновой релаксации и имеет вид

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{\mathcal{H}_1} \frac{d\mathcal{H}_1}{dt} \ll \gamma_n \mathcal{H}_1, \quad (5.31)$$

где  $\mathcal{H}_1$  — амплитуда р.ч.-поля,  $\mathcal{H}_0$  — амплитуда поляризующего постоянного поля,  $\gamma_n$  — гиромагнитное отношение,  $T_2$  — характерное время спин-спиновой релаксации,  $t$  — время. Отсюда видно, что быстрое адиабатическое прохождение может быть достигнуто наложением сильного р.ч.-поля и (или) при быстром прохождении области резонанса.

Измерение времен релаксации представляет большой интерес для химиков-органиков, поскольку эти величины характеризуют взаимодействия определенных ядерных спиновых систем ( $T_2$ ) и взаимодействия системы с окружением ( $T_1$ ); эти данные дают информацию о таких динамических эффектах, как заторможенное вращение химических групп или химический обмен.

Очень полезная информация, которая может быть получена из измерений времен ядерной релаксации, касается подвижности молекул в органических твердых телах. Эти проблемы обсуждаются в гл. 8.

### Метод спинового эха

Очень мощным методом прямого измерения времен ядерной релаксации является метод спинового эха, разработанный в 1950 г. Ханом [12]. В этом случае вместо наложения непрерывного радиочастотного поля применяют короткие радиочастотные импульсы. Принцип метода иллюстрирует рис. 5.10. При подаче сильного радиочастотного импульса резонансной частоты  $\omega_0$  на излучательную катушку, направленную по оси  $x$ , вектор усред-

иенной ядерной намагниченности поворачивается на  $90^\circ$  в плоскости  $yz$ . Сразу же после этого подается импульс удвоенной продолжительности, что приводит к повороту вектора намагниченности на  $180^\circ$ . В результате спиновой релаксации после первого импульса фазовая когерентность отдельных врачающихся моментов будет постепенно нарушаться. Намагничивание в противоположном направлении изменяет направление этого

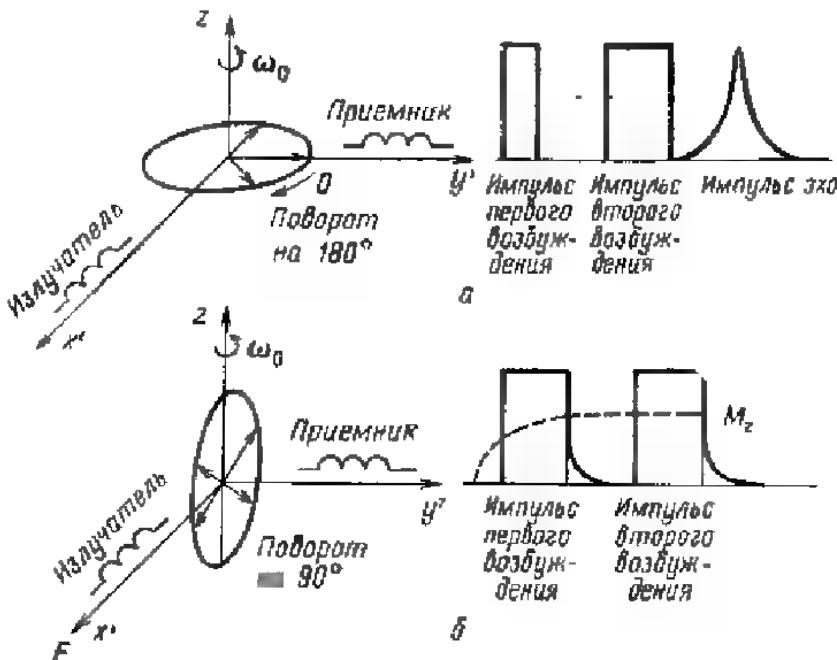


Рис. 5.10. Принцип метода спинового эха.

процесса фазового рассеяния на обратное. Поэтому после некоторого промежутка времени индивидуальные моменты ядер опять окажутся в фазе. В результате появится импульс на измерительной катушке, направленной по вектору чисто поперечной намагниченности. Данный импульс называется *спиновым эхом*. Изменяя время между первым и вторым импульсами непрерывным образом, можно получить серию таких импульсов с различной амплитудой. Тем самым можно наблюдать процесс фазового рассеяния во времени. Огибающая такой серии импульсов пропорциональна  $\exp(-t/T_2)$ . Этим способом удается точно измерять время спин-спиновой релаксации.

Для измерения времен спин-решеточной релаксации накладывают два последовательных импульса одной и той же продолжительности, что приводит к двум последовательным поворотам магнитных моментов. Напряжение, генерируемое на измерительной катушке, в этом случае пропорционально продольной компоненте намагниченности  $M_z(t)$ , которая в свою

на ядре. Если известны скалярный квадрупольный момент и спин ядра, то, измеряя энергию квадрупольного взаимодействия, можно найти параметры градиента поля  $q$  и  $\eta$ . Эффекты квадрупольного взаимодействия наблюдаются в оптических, микроволновых спектрах и спектрах ЯМР в виде сверхтонкого квадрупольного расщепления. Энергия квадрупольного взаимодействия в случае аксиальной симметрии равна

$$E_{m_I} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)], \quad (5.39)$$

где  $m_I = -I, -I+1, \dots, +I$ . Эти уровни энергии дважды вырождены в результате того, что состояния  $\Phi_{+m_I}$  и  $\Phi_{-m_I}$  обладают одинаковой энергией. Переходы между ядерными квадрупольными уровнями обусловлены магнитным дипольным взаимодействием компонента магнитного поля взаимодействует с магнитным моментом ядра. Прямые электрические квадрупольные переходы слишком слабы для того, чтобы их можно было наблюдать экспериментально.

Таким образом, спектроскопия квадрупольного резонанса основывается на наблюдении индуцированных магнитных дипольных переходов между электрическими квадрупольными уровнями ядер в неоднородном электрическом поле молекулы. Методика чисто квадрупольного резонанса предложена Дехмэлтом и Крюгером [19]. Если градиент электрического поля не является аксиально-симметричным, то уровни энергии зависят от параметра асимметрии  $\eta$ . Для полуцелых спинов, согласно Берсону [20], имеем

$$\begin{aligned} E_{\pm\eta_2} &\approx A \left( -8 - \frac{32}{9} \eta^2 + \frac{1376}{729} \eta^4 \right), \\ E_{\pm\eta_3} &\approx A \left( -2 + 3\eta^2 - \frac{23}{12} \eta^4 \right). \\ E_{\pm\eta} &\approx A \left( 10 + \frac{5}{9} \eta^2 + \frac{85}{2916} \eta^4 \right). \end{aligned} \quad (5.40)$$

где

$$A = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}.$$

Так как  $\eta \leq 1$ , в большинстве случаев члены четвертого порядка по  $\eta$  могут быть опущены.

Для случая спина  $I = 1$  квадрупольные уровни энергии выражаются как

$$E_{\pm 1} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (1 \pm \eta). \quad (5.41)$$

В качестве конкретного примера рассмотрим ядро  $^{14}\text{N}$  [21], спин которого равен 1. В этом случае имеются три квадрупольных уровня энергии, соответствующих  $m_I = -1, m_I = 0,$

$m_I = +1$ . Частоты магнитных дипольных переходов, удовлетворяющих правилу отбора  $\Delta m_I = \pm 1$ , равны

$$\nu(-1 \rightarrow 0) = \frac{1}{4} \frac{e^2 Q q}{\hbar} (3 - \eta),$$

$$\nu(+1 \rightarrow 0) = \frac{1}{4} \frac{e^2 Q q}{\hbar} (3 + \eta), \quad (5.42)$$

$$\nu(-1 \rightarrow +1) = 0,$$

где  $\eta$  — параметр асимметрии градиента электрического поля,  $e^2 Q q / \hbar$  — постоянная квадрупольного взаимодействия, выраженная в единицах частоты (МГц); ее значение, приблизительно равное 3,5—4,2 МГц, зависит от химической структуры, особенно от ионного характера связи. Значение параметра асимметрии  $\eta$  лежит между 0,02 и 0,04 в зависимости от симметрии молекулы или элементарной ячейки кристаллической решетки.

Другим, представляющим интерес для органической химии ядром является имеющее квадрупольный момент ядро хлора [22]. Существуют два природных изотопа хлора,  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ , ядерный спин которых равен  $\frac{3}{2}$ ; скалярные квадрупольные моменты имеют величины —0,0797 и —0,0621 барна соответственно. Для обоих изотопов имеется одна частота ядерного квадрупольного резонанса

$$\nu(^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}) = \frac{1}{4} \frac{e^2 Q q}{\hbar} \left[ 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5.43)$$

Значения постоянной квадрупольного взаимодействия находятся в интервале 50—90 МГц

В табл. 5.3 приведены ядра с достаточно большими для наблюдения ЯКР квадрупольными моментами, даны и характеристические резонансные частоты.

Таблица 5.3

Ядра, наиболее часто используемые в спектроскопии ЯКР

Ядро	Спин ядра $I$	Частота квадрупольного перехода МГц	Постоянная квадрупольного взаимодействия $\frac{e^2 Q q}{\hbar}$ , МГц	Квадрупольный момент $Q$ , $\text{n}^{-24} \text{ см}^2$
$^{14}\text{N}$	1	2,3—2,9 2,9—3,5 }	3,5—4,2	0,071
$^{35}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$	25—45	50—90	-0,0797
$^{37}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$	20—35	40—70	-0,0621
$^{79}\text{Br}$	$\frac{3}{2}$	150—200	300—400	0,33
$^{81}\text{Br}$	$\frac{3}{2}$	100—150	200—300	0,28
$^{127}\text{I}$	$\frac{5}{2}$	170—230 340—460	1200—1600 1000—1300 }	-0,69

скоростью, описываемой Г. Величина Г в свою очередь непосредственно связана со временем спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Для линий гауссовой формы  $\Gamma = 3/T_2^*$ , где  $T_2^*$  — время спин-спиновой релаксации, которое в этом случае включает дополнительные вклады, кроме вклада, обусловленного спин-спиновыми взаимодействиями.

Очень интересные результаты можно получить при экспериментах по спиновому эху с монокристаллами при наложении слабого ( $\sim 10$  Гс) магнитного поля определенного направления. Можно показать, что огибающая сигналов спин-эха, которая

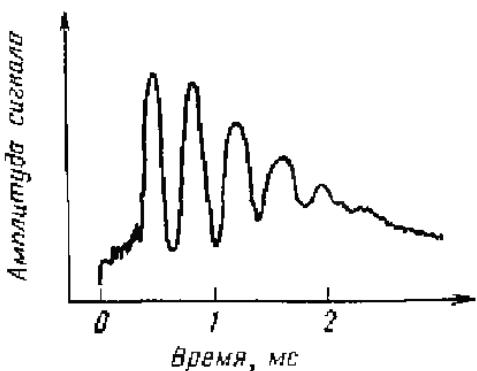


Рис. 5.18. Модулированная огибающая сигналов спинового эха при эффекте Зеемана для  $\text{NaClO}_3$  [32].

может быть получена при варьировании времени между импульсами т, модулирована по частоте, соответствующей зеемановскому расщеплению.

Такая модулированная огибающая сигналов спинового эха показана на рис. 5.18 для монокристалла  $\text{NaClO}_3$  [32]. Первый импульс был подан в момент времени 0, время подачи второго импульса отложено по оси абсцисс. Сигналы эха, соответствующие каждому времени подачи второго импульса, позволяют найти огибающую, которая непосредственно воспроизводится на экране осциллографа. В данном случае поле  $\mathcal{H}$  напряженностью 11,8 Гс направлено вдоль кристаллографической оси [100]. Частота модуляции соответствует расщеплению Зеемана. Этот метод позволяет разрешать такие линии при эффекте Зеемана, которые не разрешаются в статических экспериментах из-за их слишком большой ширины.

### Основные области применения спектроскопии ЯКР

Применение спектроскопии ЯКР более ограничено по сравнению со спектроскопией ЯМР. Серьезным ограничением служит то, что при помощи ЯКР можно исследовать только те ядра, которые обладают квадрупольным моментом. Кроме ядер, приведенных в табл. 5.2, существует лишь несколько таких ядер, представляющих интерес для органической химии. Большинство

экспериментов было проведено на ядрах  $^{14}\text{N}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $^{127}\text{I}$  и  $^{129}\text{I}$ .

Другим ограничением является тот факт, что квадрупольное взаимодействие равно нулю для молекул с чисто ковалентными связями, так как электрическое поле при такой связи почти сферически симметрично и, следовательно, его градиент мал. В случае частично ионной связи метод ЯКР очень эффективен для изучения характера связи.

Согласно теории, развитой Таунсом и Дайли [33], из измерений постоянной квадрупольного взаимодействия и параметров асимметрии может быть получена очень ценная информация

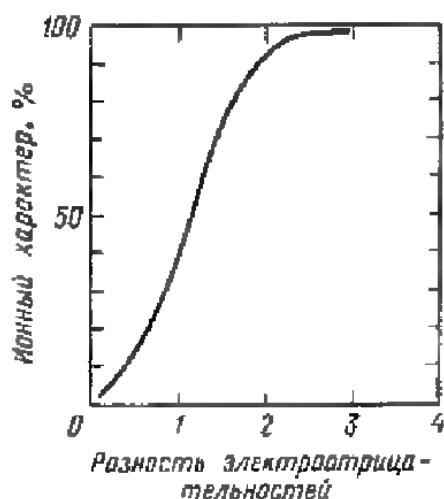


Рис. 5.19 Зависимость ионного характера связей от электротрищательности [33]

о свойствах гибридных, ионных и двойных связей. Для интерпретации экспериментальных данных используется метод молекулярных орбиталей (метод МО) (см. гл. 6). На основе таких вычислений установлена корреляция между разностью электротрищательностей связанных атомов и ионным характером связи. Степень ионности связи можно определить из измеренных постоянных квадрупольного взаимодействия.

На рис. 5.19 показана теоретическая кривая Дайли — Таунса, которая хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными при измерении постоянных квадрупольного взаимодействия.

Постоянные квадрупольного взаимодействия, используемые для вычислений ионного характера связей, обычно определяют из микроволновых спектров, полученных в газовой фазе. Очень интересно сравнить эти значения с теми, которые получены в твердой фазе при помощи прямого метода ЯКР. Некоторые показательные результаты представлены в табл. 5.4; из данных видно, что, например, степень ионности связей углерод — галоген при замещении атомов водорода галогеном возрастает в твердой фазе в результате взаимодействия с окружением.

Из уравнения (5.68) следует, что измерение изомерного сдвига мессбауэровского резонанса позволяет вычислять электронную плотность на мессбауэровском ядре, которая в свою очередь определяется химической структурой. Серьезным ограничением этого метода служит, конечно, необходимость использования лишь специфических радиоактивных ядер. Данные по мессбауэровским ядрам, которые могут представлять интерес для химиков-органиков, собраны в табл. 5.6.

Таблица 5.6

## Характеристики щелочных мессбауэровских ядер

Ядро	I		$\Delta E$ кэВ	$\alpha$	$\mu I$		$\Phi \cdot 10^{-21} \text{ см}$	
	основное	изотермическое			основное	изомерное	основное	изотермическое
$^{57}\text{Fe}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	14,4	9	+0,03024	-0,154	0	+0,285
$^{59}\text{Ni}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	67,1	0,12	0,746	0,35		
$^{119}\text{Sb}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	23,8	5,5	-1,046	$\pm 0,76$	0	-0,07
$^{121}\text{Sb}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	37,2	10,6	$\pm 3,359$		-0,42	-0,75
$^{129}\text{Te}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	35,6	13,3	-0,887	+0,65	0	0,19
$^{127}\text{I}$	$+\frac{5}{2}$	$+\frac{1}{2}$	59	3,8	2,809	1,96	-0,79	-0,71
$^{129}\text{I}$	$+\frac{7}{2}$	$+\frac{3}{2}$	26,8	5,0	+2,017	+2,84	-0,55	-0,68
$^{89}\text{K}$	-4	-3	20,1	0,35	-1,298	-	0,00	-
$^{123}\text{Cs}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	81	1,08	+2,579	+3,3	-0,003	-

Ланцетоиды и якобиоиды: Pr, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Nd

Другим важным фактором, влияющим на положение мессбауэровских уровней энергии, является квадрупольное взаимодействие ядра с электрическим полем молекулы. Как отмечалось в разд. 5.3, энергия этого взаимодействия зависит от tensorов квадрупольного момента ядра и градиента электрического поля молекулы. В общем случае гамильтониан этого взаимодействия дается выражением (5.38).

Возбужденные мессбауэровские уровни (изомерные уровни) имеют значения спинов и квадрупольных моментов, отличные от соответствующих величин для основного состояния. Например, основное состояние  $^{57}\text{Fe}$  имеет спин ядра  $\frac{5}{2}$ , а возбужденное (мессбауэровское) состояние характеризуется спином  $\frac{3}{2}$ . Поэтому в результате квадрупольного взаимодействия основное состояние не изменяется, а возбужденное расщепляется на двубрист  $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$  с энергией

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} e^2 g Q (1 - \eta)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.69)$$

где  $e^2qQ$  — постоянная квадрупольного взаимодействия для трехмерного (возбужденного) уровня,  $\mu$  — параметр асимметрии градиента электрического поля (см. разд. 5.3). Расщепление уровней ядра  $^{57}\text{Fe}$  для  $q > 0$  показано на рис. 5.24. Из-за этого взаимодействия мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$  в монокристалле состоит из двух линий, отстоящих друг от друга на интервал  $E_0$ . Спектр для монокристалла нитропруссита патрия (гравь 100) приведен на рис. 5.25. Этот материал рекомендован Национальным бюро стандартов (США) [39] в качестве стандарта для калибровки шкал химических сдвигов. Видно, что

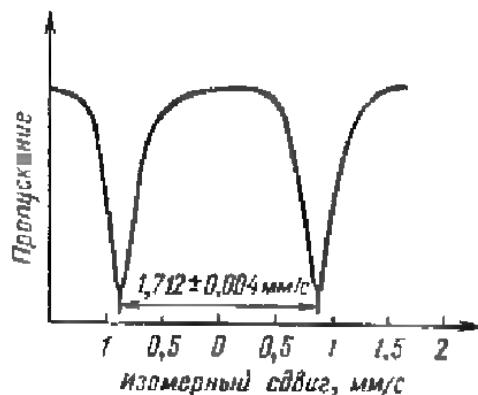


Рис. 5.25. Мессбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$  в нитропруссите патрия, использующийся для калибровки [39]

дублет достаточно хорошо разрешен; разрешение связано с квадрупольным расщеплением, его величина равна  $\Delta = 1712 \pm 0,004$  мкс.

Постоянная квадрупольного взаимодействия зависит от ориентации кристалла, поэтому квадрупольное расщепление линий мессбауэровского спектра также зависит от ориентации монокристалла. Однако оно заметно и в поликристаллах, но в этом случае линии значительно уширяются.

Как показывает рис. 5.23, расщепленные квадрупольным взаимодействием трехмерные уровни остаются вырожденными, далее они могут быть расщеплены внутренними или внешними магнитными полями. Отсюда следует, что в ядерной гаммарезонансной (мессбауэровской) спектроскопии должен осуществляться эффект Зеемана. В отсутствие квадрупольного взаимодействия, т. е. когда градиент электрического поля  $q = 0$ , изомерный уровень с  $I = \frac{3}{2}$  расщепляется на четыре подуровня, а основной уровень ( $I = \frac{1}{2}$ ) — на дублет. Магнитные уровни основного состояния имеют энергию

$$E_m = -\mu_i \mathcal{H} m_i, \quad (5.70)$$

где  $m_i = -l, -l+1, \dots, +l$ ,  $\mu_i$  — магнитный момент ядра;  $\mathcal{H}$  — напряженность магнитного поля.

19. Dehmelt H. G., Kruger H., Naturwiss., 37, 111 (1950).
20. Bersohn R., J. Chem. Phys., 20, 1505 (1952).
21. Bondouris G., J. Phys. Radium, 23, 43 (1962).
22. Livingston R., Science, 118, 61 (1953).
23. Dodgen H. W., Ragle J. L., J. Chem. Phys., 25, 376 (1956).
24. Bayer H., Z. Physik., 130, 227 (1951).
25. Ragle J. L., J. Phys. Chem., 63, 1395 (1959).
26. Sterzer F., Beere Y., Phys. Rev., 100, 1174 (1955).
27. Benedek G. B., Kashida T., Rev. Sci. Inst., 28, 92 (1957).
28. Dehmelt H. G., Krüger H., Z. Physik., 129, 401 (1951).
29. Bersohn R., J. Chem. Phys., 22, 2078 (1954).
30. Cohen M. H., Phys. Rev., 96, 1278 (1954).
31. Bloom M., Norberg R. E., Phys. Rev., 93, 638 (1954).
32. Hahn E. L., Herzog B., Phys. Rev., 97, 1699 (1955).
33. Townes C. H., Daitley B. P., J. Chem. Phys., 23, 118 (1955).
34. Bersohn R., J. Chem. Phys., 22, 2078 (1954).
35. Koltenbah D. E., Silividi A. A., J. Chem. Phys., 52, 1270 (1970).
36. Bray P. I., J. Chem. Phys., 23, 704 (1955).
37. Mossbauer R. L., Z. Physik., 151, 124 (1958).
38. Гольданский В. И., Чакаров Е. Ф., Основы гамма резонансной спектроскопии, в кн. «Химические применения мессбауэровской спектроскопии», «Мир», М., 1970, гл. 1.
39. Spijkerman J. J., Ruegg F. C., de Voe J. R., in «Application of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics», International Atomic Energy Agency, Vienna, 1966, p. 251.
40. Frankel R. R., Blume N. A., Schwartz B. B., Kim D. J., Phys. Rev. Letts., 18, 1051 (1967).
41. Collins R. L., J. Chem. Phys., 42, 1072 (1965).
42. Herber R. H., Spijkerman J. J., J. Chem. Phys., 42, 4312 (1965).
43. Debrunner P., Frauenfelder H., in «Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics», International Atomic Energy Agency Technical Reports, 1965, No. 50, p. 58.
44. Herber R. H., Spijkerman J. J., J. Chem. Phys., 43, 4057 (1965).
45. Eck J. S., Ritter E. T., Lee Y. K., Walker J. C., Phys. Rev., 158, 1118 (1967).
46. Фраунфельдер Г., Эффект Мессбауэра, Атомиздат, М., 1964; Wertheim G. K., Cohen R. L., in «Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics», International Atomic Energy Agency, Vienna, 1966, p. 48.
47. Spijkerman J. J., Ruegg F. C., de Voe J. R., см. ссылку [40], стр. 53.
48. Митрофанов К. П., Ильинская Н. В., Шпинес Б. С., Приборы и техника эксперимента, 3, 323 (1966).
49. Fluck E., in «Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy» (eds. V. I. Goldansky, R. H. Herber), Academic Press, New York, 1968, Ch. VI.
50. Мошковский Ю. И., Применение эффекта Мессбауэра в биологии, в кн. «Химические применения мессбауэровской спектроскопии», «Мир», М., 1970, гл. 10.
51. Гольданский В. И., Чакаров В. В., Охлобыстин О. Ю., Роксес В. Я., Исследование эффекта Мессбауэра в аловоорганических соединениях, в кн. «Химические применения мессбауэровской спектроскопии», «Мир», М., 1970, гл. 6.

#### СПИСОК СПЕЦИАЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramsay N. F., Nuclear Moments, McGraw-Hill, New York, 1958.
2. Andrew E. R., Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge Univ. Press, 1955.
3. Das T. P., Hahn E. L., Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, in «Solid State Physics» (eds. F. Seitz, D. Turnbull), Supplement 1, Academic Press, New York, 1958.

4. Поп : Дж. Шнейдер В., Бернстайн І. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. ИЛ, М., 1962
5. Шапиро Ф. Л., Элементарная теория эффекта Мессбауэра, Изд-во АН ССР, М., 1960.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм. ИЛ, М., 1963.
7. Bloembergen N., Nuclear Magnetic Relaxation, Benjamin, New York, 1961.
8. Фраунхаймер Г. Эффект Мессбауэра Атомиздат, М., 1964
9. Muir A. H., Tables and Graphs for Computing Debye-Waller Factors in Mössbauer Effect Studies, Atomics Inter Rept AI 6699 (1962).
10. Гольданский В. И., Эффект Мессбауэра и его применение в химии. Изд-во АН ССР, М., 1963
11. Смитер Ч. Основы теории магнитного резонанса с примерами из физики твердого тела. «Мир», М., 1967
12. Александров И. В. Теория ядерного магнитного резонанса, «Нauка», М., 1964
13. Fluck E., The Mössbauer Effect and its Application in Chemistry, in «Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry» (eds H. J. Emelius, A. G. Sharpe) Academic Press, New York, 1961, Vol. 6
14. Translated by the Consultants Bureau Enterprises, New York, 1964.
15. Верхедм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. «Мир» М., 1966.
16. Spijkerman J. J., Mössbauer Spectroscopy in Technique of Inorganic Chemistry (eds. H. B. Joanssen, A. Weissberger), Wiley, New York, 1965, Vol. 7.
17. Эмсли Дж., Финк Дж. Ситклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, «Мир», М., 1968 т. 1, 2.
18. Freeman A. J., Fraenkel G. K. (eds.), Hyperfine Interactions, Academic Press, New York, 1966
19. De Voe J., Spijkerman J. J. Anal Chem., 38, 382R (1966); 40, 473R (1968)
20. Grunerman I. J. (ed.), Mössbauer Effect Methodology, Plenum Press, New York, 1967
21. Ионин Б. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. «Химия», Л., 1967.  
Ionin B. I., Ershov B. A., NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Plenum Press, New York, 1970.
22. Химические приложения мессбауэрской спектроскопии. «Мир», М., 1970.
23. McCarthy J. D. Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters, McGraw Hill, New York, 1968
24. Waugh J. S. Advances in Magnetic Resonance, Academic Press, New York, 1966

чем квантовой механики. Даже колебания полимерных молекул можно рассматривать этим способом.

Вероятности переходов между состояниями  $v''$  и  $v'$  определяются соответствующими моментами дипольного перехода

$$\langle \mu \rangle_{v'v''} = \langle \Psi_{v''} | \hat{\mu} | \Psi_{v'} \rangle = \int \Psi_{v''}(Q_i) Q_i \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \Psi_{v'}(Q_i) dQ_i, \quad (6.13)$$

где  $\Psi_{v'}$  — полная колебательная волновая функция для состояния  $v'$ , записанная в виде произведения гармонических волновых функций,  $\Psi_{v''}$  — комплексно сопряженная волновая функция для состояния  $v''$ ,  $\mu$  — дипольный момент.

Для нахождения правил отбора, т. е. для решения вопроса о том, какие из моментов  $\langle \mu \rangle_{v'v''}$  равны нулю, а какие отличны от нуля, не обязательно знать явный вид функций  $\Psi_{v''}(Q_i)$  и  $\Psi_{v'}(Q_i)$ . Правила отбора определяются лишь свойствами симметрии волновых функций. Например, в случае электрических дипольных переходов (инфракрасная спектроскопия) необходимым условием выполнения неравенства  $\langle \mu \rangle_{v'v''} \neq 0$  является требование, чтобы матричный элемент (6.13) был скалярной величиной. Тогда соответствующий переход  $v'' \rightarrow v'$  активен в ИК-спектре, т. е. при  $d\mu/dQ_i \neq 0$  соответствующую линию можно обнаружить в ИК-спектре. Из дальнейшего изложения будет ясно, что при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния переходы между колебательными уровнями можно обнаружить и в видимой области спектра. Однако правила отбора здесь другие.

### Вращения молекул

Для рассмотрения молекулярного вращения в первом приближении можно, очевидно, использовать представление о молекуле как о вращающейся системе жестко закрепленных точечных масс. Такая модель достаточно хороша, например, для описания двухатомной молекулы, находящейся в основном колебательном состоянии. Вращательный момент данной системы равен

$$N = \Theta \omega,$$

где  $\omega$  — угловая частота вращения,  $\Theta$  — момент инерции, который для двухатомной молекулы выражается в виде

$$\Theta = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = m^* r_0^2, \quad (6.14)$$

Здесь  $r_0$  — длина связи,  $m_1$  и  $m_2$  — массы атомов,  $m^*$  — приведенная масса.

Энергия вращения в отсутствие внешних полей равна

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta}.$$

Общее уравнение для определения собственных значений и функций оператора момента импульса, как следует из результатов гл. 1, имеет вид

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = (l+1) \hbar^2 Y_{lm}.$$

Собственная функция  $Y_{lm}$  может быть выражена через полиномы Лежандра  $P_l^m(\theta)$  и обычно записывается в виде

$$Y_{lm} = P_l^m(\theta) \exp(im_l \phi),$$

где

$$m_l = -l; -l+1, \dots, l.$$

В случае вращения молекул квантовое число  $l$  заменяется другим квантовым числом  $J_r$ . Обозначение  $l$  уже было использовано для характеристики орбитального момента движения электронов молекулы. Нижний индекс  $r$  используется для того, чтобы отличать квантовое число вращательного момента от квантового числа полного момента импульса атома. Таким образом, уравнение на собственные значения для молекулярного вращения имеет вид [7]

$$\hat{N}^2 Y_{J_r m_{J_r}} = J_r (J_r + 1) \hbar^2 Y_{J_r m_{J_r}}. \quad (6.15)$$

Собственные значения вращательного момента равны

$$E_{J_r} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J_r (J_r + 1) = \hbar c B J_r (J_r + 1), \quad (6.16)$$

где  $B = \frac{\hbar}{4\pi c \Theta}$  — вращательная постоянная молекулы. Соответствующие собственные функции имеют вид

$$Y_{J_r m_{J_r}}(\theta, \phi) = \left[ \frac{2J_r + 1}{4\pi} \frac{(J_r - |m_{J_r}|)!}{(J_r + |m_{J_r}|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_{J_r}^{(|m_{J_r}|)}(\cos \theta) \exp(im_{J_r} \phi), \quad (6.17)$$

где  $\theta$  и  $\phi$  — сферические координаты,  $m_{J_r}$  — квантовое число проекции момента импульса,  $P_{J_r}^{(|m_{J_r}|)}(\cos \theta)$  — присоединенные полиномы Лежандра; для различных значений  $J_r$  и  $m_{J_r}$  (или  $l$  и  $m$ ) их значения приводятся в таблицах [8].

Для вычисления вращательных уровней энергии следует использовать формулу (6.16). Собственные функции необходимы только для расчета вероятностей переходов.

инфракрасную спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния. Принципы этих методов очень кратко рассмотрены ниже.

### Микроволновая (СВЧ) спектроскопия газообразных молекул

Принцип получения микроволновых спектров поглощения очень прост. Микроволновое (СВЧ) излучение направляется по полой трубке (волноводу), в которой находится под давлением  $\sim 0,1$  мм рт. ст. исследуемый газ или пары вещества. Частоту

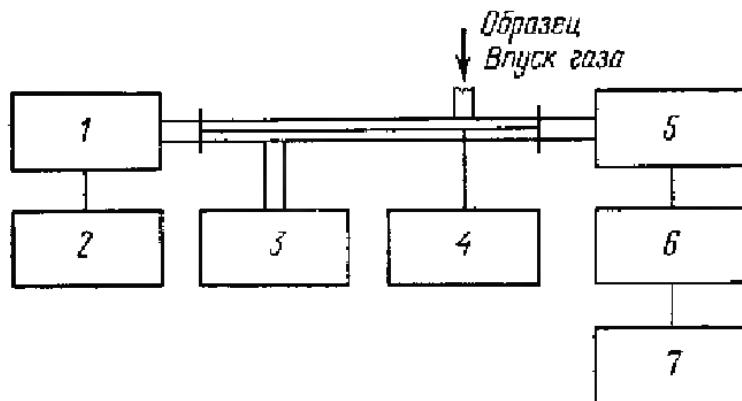


Рис. 6.8. Упрощенная схема микроволнового спектрометра.  
1—микроволновый генератор; 2—развертка частоты; 3—ртутный диффузионный вакуумный насос; 4—штарк-модулятор; 5—детектор, 6—приемник; 7—самописец.

излучения развертывают по всему интервалу спектра, регистрируя изменение его амплитуды. Технически очень легко обеспечить развертку частоты источника СВЧ-излучения (клистронного зеркала) по линейному закону, что позволяет регистрировать вращательный спектр либо с помощью катодно-лучевого осциллографа, либо самописца.

Упрощенная схема микроволнового спектрометра показана на рис. 6.8 [15]. Ячейка с исследуемым веществом обычно является частью волновода, имеющего  $\sim 2$  см в длину; на обоих концах волновода встроены герметичные окошки из слюды. В качестве детектора используют кристаллы полупроводника. Полученный сигнал модулируется импульсом высокого напряжения, подаваемым на ячейку для повышения чувствительности детектирования. Импульсы высокого напряжения приводят к расщеплению линий спектра вследствие эффекта Штарка (см. ниже). Для усиления сигнала ячейку обычно охлаждают до температуры жидкого азота.

Большое преимущество микроволновой спектроскопии по сравнению с оптическими методами связано с использованием когерентного излучения, которое легко модулировать и детек-

тировать. Важный недостаток рассматриваемого метода состоит в том, что существующие источники с соответствующими приспособлениями не являются достаточно широкополосными. Данное обстоятельство не позволяет сконструировать один спектрометр, область частот которого охватывала бы весь спектр, как в случае ИК-спектроскопии. По этой причине метод микроволновой спектроскопии не настолько распространен и не находит широкого применения у экспериментаторов. Существуют лишь

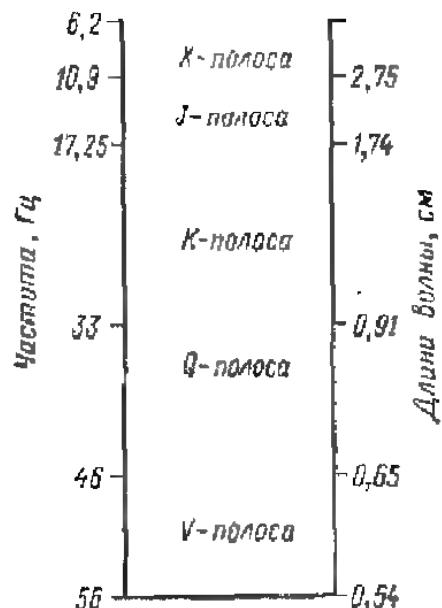


Рис. 6.9. Основные полосы в микроволновом спектре.

несколько типов выпускаемых промышленностью спектрометров [16]. Однако начиная с 1934 г., когда Клитон и Вильямс [17] получили первые спектры, огромное число молекул было исследовано при помощи самодельных микроволновых спектрометров. На основании полученных спектральных данных были определены длины связей и валентные углы, а также дипольные моменты газообразных молекул. Таким образом, микроволновая спектроскопия стала очень ценным дополнением к методам рентгеновской и пейтронной спектроскопии, поскольку последние методы можно применять только для исследования соединений в жидкой и твердой фазах.

Согласно принятой терминологии, полосы микроволнового спектра обозначают прописными буквами *X*, *K*, *Q* и т. д. Интервалы частот для этих полос показаны на рис. 6.9. Стандартизация полос заимствована из радарной техники, использующей СВЧ-излучение. Каждый индивидуальный источник СВЧ-излучения и соответствующие приспособления охватывают только одну полосу, поэтому обычно для каждой полосы надо подбирать источник. Промышленностью выпускается аппаратура для

нагревает ее, что приводит к изменению давления газа. В результате происходит перемещение подвижного зеркала второй ячейки. Движение зеркала изменяет направление постоянного светового потока, отражаемого от него, и это изменение детектируется при помощи очень чувствительного фотоэлемента.

Упрощенная схема ИК спектрометра с двойным световым потоком показана на рис. 6.12 (Infracord Model Perkin — Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut). Причина применения потока сравнения очевидна — он компенсирует излучение фона ■ позволяет проводить количественный анализ.

Излучение источника расщепляется на два пучка при помощи системы зеркал.

Одни из этих пучков проходят через образец, ■ другой — через эталон. Затем оба пучка объединяются и прерываются при помощи вращающегося зеркала. Таким образом, переменные импульсы излучения от образца и эталона входят в монохроматор, частоту которого медленно развертывают по всей области спектра путем механического движения диспергирующего элемента. Рассеянное излучение затем фокусируют на детектор (термопару), который связан с усилителем переменного тока и демодулятором. Поскольку исследуемый и контрольный потоки совершают колебания точно в противофазе, величина постоянного тока на детекторе будет равна нулю, когда интенсивность исследуемого и контрольного пучков одинакова. Если образец поглощает излучение, этот баланс нарушается и детектор регистрирует сигнал. Прибор снабжают дополнительным приспособлением, позволяющим автоматически устанавливать нуль отсчета при развертке спектра и, следовательно, регистрировать истинную прозрачность.

### Аналитическое применение ИК-спектроскопии

Как отмечалось выше, точное вычисление полного набора вращательно колебательных уровней энергии возможно только для довольно простых молекул, имеющих сравнительно немного типов нормальных колебаний. Поскольку строение таких молекул достаточно хорошо известно, решение этой задачи не могло бы внести ничего нового для практической органической химии. Таким образом, задача состоит в разработке принципов использования ИК-спектроскопии для качественного и количественного анализов сложных молекул, таких, например, которые используются в фармакологии и полимерной химии.

Применение ИК-спектроскопии в аналитических целях основано на том, что колебания, характерные для определенных функциональных групп сложной молекулы, приближенно можно рассматривать более или менее независимо от колебаний других

фрагментов. Таким образом, молекулу представляют как совокупность слабо взаимодействующих между собой осцилляторов. Это приближение является достаточно хорошим для таких молекул, у которых характеристические частоты групп атомов существенно различны, поскольку в этом случае осцилляторы слабо возмущают друг друга. Изменение характера связи влияет на величину силовой постоянной и соответствующую частоту колебаний. Например, для группы С—Н наблюдаются полосы, отвечающие следующим значениям волновых чисел ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$\tilde{\nu}(\text{C—N}) \approx 1050$$

$$\tilde{\nu}(\text{C=O}) \approx 1650$$

$$\tilde{\nu}(\text{C=O}) \approx 2250$$

Аналогично, изменение масс атомов приводит к изменению соответствующих характеристических частот колебаний. Если обозначить силовую постоянную через  $k$ , а массы фрагментов А и В через  $M_A$  и  $M_B$ , волновое число ИК-полосы поглощения, отвечающей колебаниям рассматриваемой функциональной группы, приближенно можно определить по формуле [25]

$$\tilde{\nu} \approx 41,1 \sqrt{k \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}. \quad (6.39)$$

Силовая постоянная в (6.39) имеет размерность длины си. Величины  $k$  равны  $(4-6) \cdot 10^5$  для простых связей,  $(8-10) \cdot 10^5$  для двойных связей и  $(12-18) \cdot 10^5$  для тройных связей.

На основе проведенного рассмотрения можно установить корреляцию между наблюдаемыми полосами в ИК-спектре и определенными группами в предположении, что они совершают колебания независимо от остальной части молекулы. Это отвечает первому приближению, используемому в ИК анализе, — идентификации химических групп при помощи экспериментально полученных корреляционных таблиц. Во втором, более точном приближении учитывают эффекты взаимодействия между определенными группами [26]. Этот анализ позволяет получать аналитическую информацию из сдвигов полос поглощения. Типичным примером может служить исследование разветвленных углеводородов. Неразветвленные углеводороды построены из групп со сходными одинарными связями, которые имеют почти одинаковые частоты колебаний и поэтому сильно взаимодействуют. Такие молекулы следует рассматривать как единое целое. Однако, если молекула разветвлена, боковые группы затрудняют колебания связанного с ним углеродного атома, что приводит к увеличению соответствующей частоты колебаний. Подобный эффект позволяет по сдвигам частот разветвленных колебаний групп С—О различать первичные, вторичные и третичные спирты.

Большое число экспериментальных данных и теоретические расчеты позволили построить корреляционные таблицы [27], по

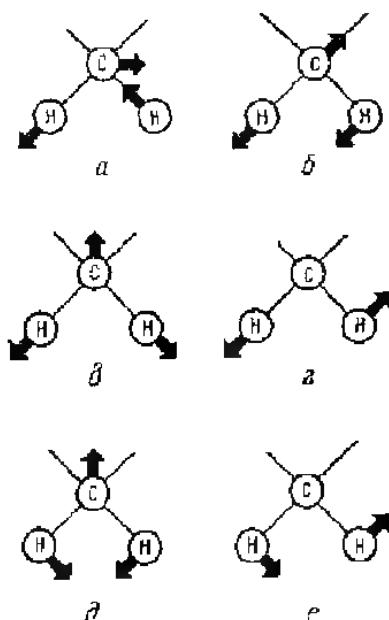


Рис. 6.13. Типы колебаний группы  $\text{CH}_2$

*a*—антисимметрическое валентное,  $\sim 2930 \text{ см}^{-1}$ ; *б*—вейрное (слабое); *в*—симметрическое валентное,  $\sim 2851 \text{ см}^{-1}$ ; *г*—крутильное (слабое); *д*—деформационное,  $\sim 1465 \text{ см}^{-1}$ ; *е*—изогнутое,  $724 \text{ см}^{-1}$

которым проводят отнесение наблюденных полос поглощения к колебаниям определенных химических групп. В качестве при-

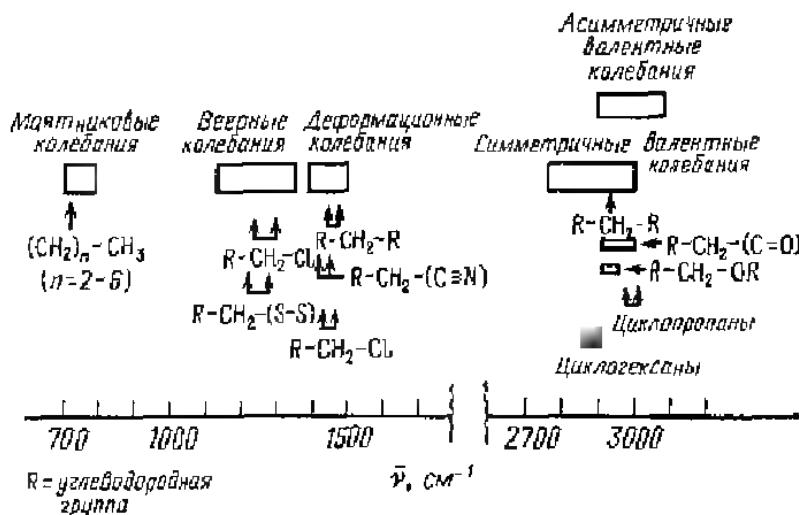


Рис. 6.14. Характеристические частоты в ИК-спектрах группы  $\text{CH}_2$ .

мода на рис. 6.13 показаны типы колебаний метиленовой группы. Валентные и деформационные колебания достаточно хорошо отделяются от колебаний остальной части молекулы

и поэтому дают коррелируемые ИК-полосы поглощения. Па-веерные, крутильные и маятниковые колебания в большой степени воздействуют колебания соседних групп. Крутильные колебания обычно весьма слабые. Спектральные полосы метилевых групп в некоторых соединениях изображены на рис. 6.14.

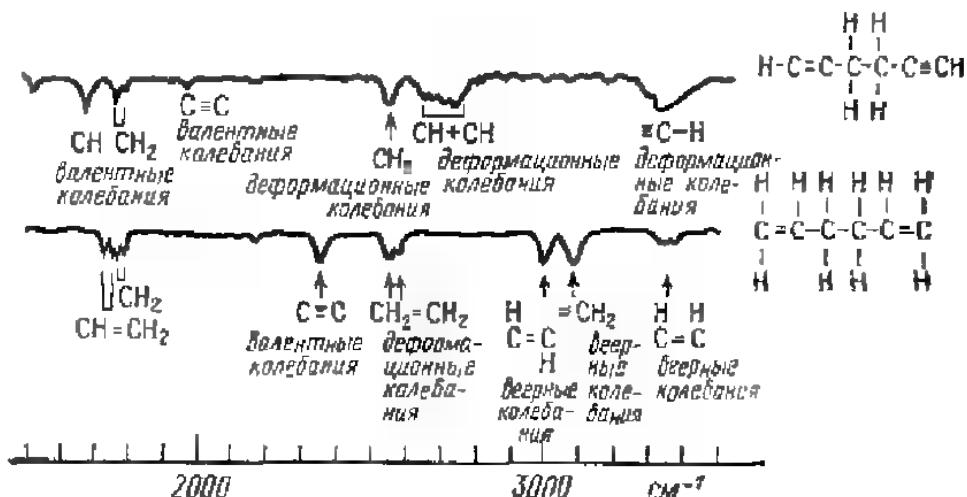


Рис. 6.15 ИК-спектры соединений  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  и  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ .

Примеры отнесения полос ИК-спектра для двух линейных молекул углеводородов ■ области 2,5—14 мкм ( $4000-600 \text{ см}^{-1}$ ) показаны на рис. 6.15 [28]. Формы колебаний разных групп связаны с положением полос ■ спектре.

### Спектроскопия комбинационного рассеяния (спектроскопия КР)

В спектроскопии комбинационного рассеяния [29], так же как и в инфракрасной спектроскопии, наблюдают переходы между колебательно-вращательными состояниями молекул, однако метод наблюдения и правила отбора иные. В КР-спектрометрах пучок монохроматического излучения (обычно видимый свет или ультрафиолетовое излучение) пропускают через исследуемый образец и рассеянное излучение наблюдают в направлении, перпендикулярном падающему пучку. Частота рассеянного излучения определяется расстоянием между колебательно-вращательными уровнями энергии рассеивающей молекулы. Картину появления линий комбинационного рассеяния можно представить следующим образом. Квант падающего излучения  $\hbar\nu_0$  взаимодействует с молекулой, находящейся в состоянии с энергией  $E_0$ . Если рассматриваемое взаимодействие является полностью упругим, энергетическое состояние молекулы не

(например, многофотонное поглощение). Детальное изложение этой новой области науки, называемой многофотонной спектроскопией, можно найти в работе [37].

### 6.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

На основе огромного числа экспериментальных данных ученых сложилась феноменологическая картина строения молекул, которые образованы из атомов, связанных между собой силами неизвестного происхождения. В рамках классической теории эти силы вообще нельзя было описать. Оставалось непонятным, почему выполняется закон кратных отношений, почему некоторые молекулы устойчивее других и почему одни молекулы более или менее реакционноспособны, чем другие. В первой главе было показано, что классическая модель Бора оказывается неудовлетворительной для атомов, содержащих более одного электрона. Тем более она неприменима для многоатомных систем, в которых электроны нескольких атомов взаимодействуют между собой с образованием отдельной структурной единицы — молекулы.

Устойчивость и реакционная способность молекул даже с точки зрения классических представлений определяются их электронным строением. Квантовая теория позволяет глубже проникнуть в суть данной проблемы, причем также и в тех случаях, когда расчеты нельзя провести достаточно легко и с необходимой точностью.

В этом разделе кратко представлены основные методы рассмотрения электронной структуры молекул.

Мы попытаемся наглядно показать, как строятся молекуларные орбитали ( $MO$ ), как рассматривают химическую связь в рамках квантовой химии и как с ее помощью интерпретируют типичные свойства молекул. При этом будут изложены только основные идеи методов расчета без детализации самих расчетов.

#### Приближенные методы квантовой химии

Поскольку точная форма потенциала сил, действующих между атомами в молекуле, не известна даже в простейших случаях, для исследования электронного строения приходится использовать приближенные методы. Как отмечалось в гл. I, основа этих методов лежит заимствованный из классической механики вариационный принцип. Согласно этому принципу, система обычно стремится находиться в низшем энергетическом состоянии, поэтому любая приближенная волновая функция, построенная произвольным способом, должна приводить к более

высоким значениям энергии, чем истинная. Вообще говоря, для начала можно было бы использовать совсем произвольную пробную волновую функцию, а затем с помощью вариационной процедуры найти такую функцию, которой соответствует наименьшая энергия системы. Естественно, что в качестве первого приближения разумно начать с атомных орбиталей (АО). Такой подход является основой метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), в котором линейную комбинацию атомных орбиталей используют в качестве пробной функции для построения молекулярных орбиталей.

### Метод молекулярных орбиталей (метод МО)

Метод молекулярных орбиталей основан на приближении ЛКАО. В рамках этого метода электронную структуру молекул аппроксимируют при помощи молекулярных орбиталей. Следует иметь в виду, что все электроны в молекулах принадлежат всем ядрам. Поэтому комбинация атомных орбиталей в молекулярные является только способом приближения.

В соответствии с принципом ЛКАО волновые функции электронов молекулы представляют в виде

$$\Psi_{\text{МО}} = \sum_{i=1}^N \lambda_i \Phi_i, \quad (6.42)$$

где  $\lambda_i$  — вариационные параметры,  $\Phi_i$  — атомные орбитали,  $N$  — общее число атомов в молекуле.

Простейшим примером является молекулярный ион  $H_2^+$ . Возможная МО этого иона имеет следующий вид:

$$\Psi = (\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2) (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2), \quad (6.43)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — вариационные параметры,  $s_1$  и  $s_2$  — 1s-АО основного состояния, локализованные соответственно на атомах 1 и 2.  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — спиновые волновые функции электронов 1 и 2.

Согласно вариационной теореме, параметры  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  должны быть выбраны таким образом, чтобы среднее значение энергии имело минимальное значение:

$$\langle E \rangle_{av} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \text{минимум}, \quad (6.44)$$

где  $\hat{H}$  — гамильтониан, а  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  и  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  — соответственно интегралы  $\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV$  и  $\int \Psi^* \Psi dV$  (см. гл. 1).

Следовательно, математическая задача заключается в определении хороших волновых функций. В случае иона  $H_2^+$  применение вариационного принципа приводит к следующим МО и

энергиям (спиновая часть опущена):

$$\begin{aligned}\Psi_+ &= \frac{1}{(2 + 2\mathcal{P})^{1/2}} (s_1 + s_2), & E_+ &= \frac{\mathcal{I} + \mathcal{K}}{1 + \mathcal{P}}, \\ \Psi_- &= \frac{1}{(2 - 2\mathcal{P})^{1/2}} (s_1 - s_2), & E_- &= \frac{\mathcal{I} - \mathcal{K}}{1 - \mathcal{P}},\end{aligned}\quad (6.45)$$

где

$$\mathcal{I} = \langle s_1 | \hat{H} | s_1 \rangle,$$

$$\mathcal{K} = \langle s_1 | \hat{H} | s_2 \rangle,$$

$$\mathcal{P} = \langle s_1 | s_2 \rangle.$$

В формулах (6.45)  $\mathcal{P}$  — интеграл перекрывания,  $\mathcal{I}$  — кулоновский интеграл, представляющий разность между энергией 1s-электрона в поле одного ядра и энергией электростатического притяжения этого электрона к другому ядру \*). Величина  $\mathcal{I}$  отрицательна; с уменьшением расстояния между ядрами интеграл  $\mathcal{I}$  становится еще более отрицательным.  $\mathcal{K}$  называют обменным, или резонансным, интегралом; он не имеет классического аналога и по своему физическому смыслу отражает тот факт, что электрон не локализован на 1s-орбитали одного ядра, а «размазан» между обоими ядрами, т. е. как бы «резонирует» между ними. Обменное взаимодействие оказывается наиболее важным для объяснения устойчивости молекул.

Для сложных молекул способ построения молекулярных орбиталей из известных атомных орбиталей аналогичен рассмотренному выше. Общий результат этой процедуры состоит в том, что число получаемых МО точно соответствует числу базисных атомных орбиталей.

### Связывающие и разрывающие орбитали

Свойства симметрии молекулярных орбиталей, полученных приближении ЛКАО, определяются свойствами симметрии атомных состояний. Молекулярные орбитали линейных двухатомных молекул могут быть либо симметричными, либо антисимметричными (по отношению к операции инверсии). Симметрия распределения электронной плотности, отвечающая некоторым комбинациям атомных функций, показана на рис. 6.21. Симметричные волновые функции отмечают подстрочным индексом  $g$ , антисимметричные — индексом  $u$ . Симметрия здесь означает просто, что волновая функция не изменяет знак при операции инверсии.

\* Если  $H$  — полный гамильтониан, то величина  $\mathcal{U}$  содержит также член, представляющий отталкивание ядер. — Прим. перев.

Можно убедиться ■ том, что устойчивым состояниям молекул отвечают только симметричные МО (в полной волновой функции такие молекулярные орбиты должны сочетаться).

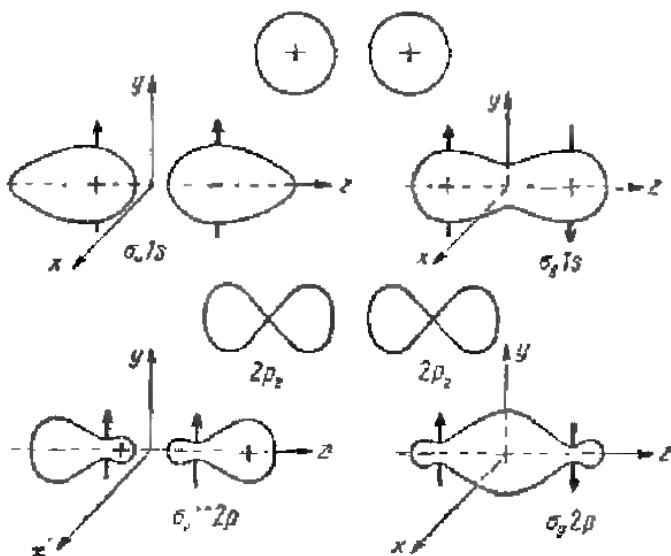


Рис. 6.21 Простые молекулярные орбитали.

согласно принципу Паули, с антисимметрической спиновой частью). Действительно, из графиков зависимости энергий симметричного и антисимметричного состояний (рис. 6.22) видно,



Рис. 6.22. Зависимость энергии разрывающей (I) и связывающей (II) МО от межъядерного расстояния.

что лишь симметричные комбинации АО приводят к стабильным молекулам. Симметричные МО называют *связывающими орбиталями*, ■ антисимметричные — *разрывающими орбиталями*. Молекулярные орбитали обозначают греческими буквами с индексами *g* или *u* для указания симметрии.

Например, из двух 1s-атомных функций получают молекулярные орбитали

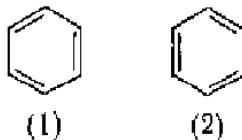
$$\text{I}\sigma_g = \text{Is}_1 + \text{Is}_2,$$

$$\text{I}\sigma_u = \text{Is}_1 - \text{Is}_2.$$

атомных волновых функций и применяя теорию групп, можно построить молекулярные волновые функции практически для любых связей.

### Метод резонанса

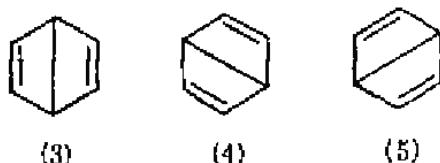
Теория резонанса была развита в качестве расчетного метода для молекул с сопряженными связями. Построение молекулярных волновых функций ■ этом методе основано на других принципах, нежели в теориях МО и ВС. Приближенный подход метода резонанса, один из ранних в теории химической связи, теперь не используется в квантовой химии и обсуждается здесь лишь для того, чтобы продемонстрировать его связь с теориями МО и ВС и с классической структурной теорией. Еще очень давно Кекуле пришел к выводу, что строение молекулы бензола нельзя описать при помощи одной структурной формулы — необходимо использовать суперпозицию следующих структур, называемых структурами Кекуле:



Соответственно этому полную волновую функцию молекулы бензола представляют как комбинацию вида

$$\Psi = \lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2,$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — волновые функции, соответствующие структурам 1 и 2, а  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — коэффициенты. Величины  $\lambda_1^2$  и  $\lambda_2^2$  характеризуют веса каждой из структур 1 и 2 в полной волновой функции. Необходимо иметь в виду, что распределение электронной плотности в состояниях 1 и 2 различно, хотя конфигурация ядер одинакова. Этот факт непосредственно не следует из химических формул 1 и 2. Последние лишь символизируют ■ какой-то степени неодинаковое распределение электронной плотности. Согласно основной идеи теории резонанса, двойные связи ■ молекуле не локализованы; это учитывают, рассматривая все возможные структуры с соответствующими весами. В частности, для молекулы бензола кроме структур Кекуле следует рассмотреть такие возможные структуры:

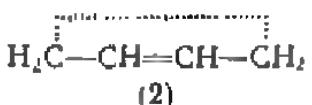
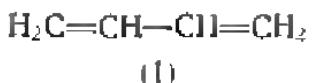


называемые структурами Дьюара.

В общем случае, если у молекулы имеется  $N$  различных структур, которым соответствуют волновые функции  $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N$ , полную молекулярную волновую функцию представляют в виде комбинации

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \lambda_i \Phi_i.$$

Резонансные структуры присущи не только ароматическим, но и алифатическим соединениям. Например, для бутадиена в теории резонанса рассматривают следующие структуры:



Учет данных структур при построении волновой функции молекулы бутадиена означает, что в определенной мере двойная связь существует между всеми атомами углерода. На языке теории МО это утверждение эквивалентно представлению о делокализации  $\pi$ -электронов двойных связей по всей молекуле. Следовательно, термин «резонанс» (в теории ВС) соответствует термину «делокализация» ■ теории МО. Дополнительная энергия, обусловленная учетом делокализации, называется энергией резонанса. Ее определяют как разность между теплотой сгорания стандартной структуры и соответствующей экспериментальной величиной.

Теория резонанса была развита на основе классического способа написания химических формул. Эти структуры рассматривают ■ теории резонанса как предельные, или узловые. Следует учитывать, что такой подход даст только качественное описание.

В настоящее время для практических расчетов предпочтителен метод МО ЛКАО, который, хотя и является приближенным, математически не сложен и сравнительно легко программируется в случае применения ЭВМ.

### Метод МО Хюккеля

Вычисления МО молекул с сопряженными связями обычно упрощают введением предположения, согласно которому  $\pi$ -электроны можно рассматривать независимо от  $\sigma$ -электронов. Это предположение основывается на эксперименте — химические свойства сопряженных систем и их спектры можно вполне удовлетворительно интерпретировать ■ рамках модели независимых  $\pi$ -электронов. Согласно данному подходу,  $\sigma$ -связи образуют

более или менее жесткий остов, на котором движутся  $\pi$ -электроны. Следует отметить, что в действительности между  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронами существует некоторое взаимодействие, пренебрежение которым в ряде случаев ухудшает количественное согласие теории и эксперимента.

Модель, в которой не учитывается взаимодействие между  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронами, означает, что  $\pi$ -электроны сопряженной молекулы движутся в потенциальном поле, создаваемом ядрами и  $\sigma$ -остовом. Соответствующий данному приближению потенциал имеет вид

$$V_{\pi} = \sum_i V_{\text{core}}(i) + \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (6.53)$$

где  $V_{\text{core}}$  — потенциал ядер и  $\sigma$ -остова (потенциал кора) для  $i$ -го  $\pi$ -электрона, а второй член представляет энергию отталкивания между  $\pi$ -электронами. Суммирование в (6.53) проводится только по  $\pi$ -электронам.

Дальнейшее упрощение связано с приближением Хюккеля [41], в рамках которого вводится эффективный гамильтониан, позволяющий представить полную волновую функцию  $\Psi_{\pi}$  системы  $\pi$ -электронов в виде произведения \*) одноэлектронных орбиталей  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_N$ :

$$\Psi_{\pi} = \prod_{i=1}^N \varphi_i(i), \quad (6.54)$$

где  $N$  — полное число  $\pi$ -электронов молекулы.

В этом приближении полная энергия  $\pi$ -электронов равна

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^N E_{\pi}(i).$$

Согласно приближению Хюккеля, каждый  $\pi$ -электрон системы помещают на орбitalь  $\varphi_i$  с энергией  $E_i$ , аналогично тому, как в многоэлектронном атоме электроны распределяют по атомным орбитальным (см. гл. 4). Размещение  $\pi$ -электронов на молекуллярных орбitalях проводится в соответствии с принципом Паули.

В качестве примера на рис. 6.25 и 6.26 изображены уровни энергии и собственные функции  $\pi$ -электронов этилена и бутадиена. В молекуле бутадиена имеются 4 электрона. Молекуллярные орбitalи  $\pi$ -электронов представляют в виде комбинации атомных функций

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^L \lambda_{ik} p_{ik},$$

\*) Данное приближение означает пренебрежение взаимодействием между  $\pi$ -электронами. — Прим. ред.

где  $\rho_m$  — атомные  $p_z$ -функции, не участвующие в  $sp^2$ -гибридизации. Распределение электронной плотности  $sp^2$ -гибридных орбиталей на рисунках не показано, поскольку в соответствии с приближением Хюккеля создаваемый этими электронами потенциал включен в эффективный гамильтониан системы.

Расчет молекулы в приближении Хюккеля нетрудно выполнить, применив вариационную теорему, согласно которой

$$\delta \left\{ \frac{\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle}{\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle} \right\} = \text{минимум.}$$

При помощи этой формулы можно вычислить коэффициенты  $\lambda_{ik}$ .

Как и в случае насыщенных молекул, энергии  $\pi$ -электронов выражают через кулоновские и обменные интегралы. В методе Хюккеля вводятся, кроме того, следующие приближения:

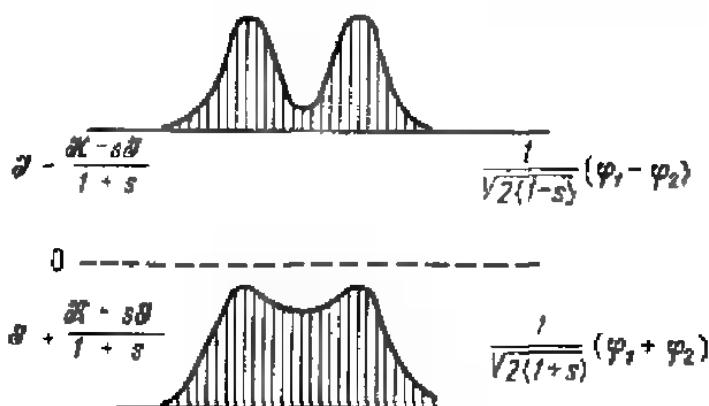


Рис. 6.25.  $\pi$ -Электропольные уровни энергии в соответствующие орбитали этилена.

1. Кулоновские интегралы полагают одинаковыми для всех атомов углерода молекулы, так что в расчетах фигурирует только один тип кулоновских интегралов, обозначаемых через  $Z$  для всех  $\pi$ -орбиталей:

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \dots \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle = Z. \quad (6.55)$$

Это условие означает, что кулоновское притяжение электронов принимается одинаковым для всех атомов молекулы. Конечно, оно не может быть справедливо, если в молекуле имеются атомы с разными электроотрицательностями. В таких случаях необходимо использовать разные значения для  $Z$ .

2. Все резонансные интегралы принимают равными  $Z$  для связанных между собой атомов и равными нулю для всех других атомов:

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \dots$$

$$\dots = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle = Z \begin{cases} \text{для связанных атомов,} \\ 0 \text{ для других атомов.} \end{cases} \quad (6.56)$$

выразить через кулоновские  $\mathcal{J}$  и обменные  $\mathcal{K}$  интегралы. Если в молекулу введен новый атом, кулоновская и обменная энергии других атомов изменяются вместе с соответствующим изменением л-электронной плотности и порядка связей. Поскольку скелет органических молекул содержит главным образом связи С—С и С—Н, а атомы другого сорта присутствуют лишь в небольшом количестве, их влияние может быть учтено по теории возмущений.

Пусть в результате изменения кулоновского интеграла  $\mathcal{J}_i$  атома  $i$  на малую величину  $\delta\mathcal{J}_i$  происходит малое изменение  $\delta\mathcal{J}_k$  кулоновского интеграла атома  $k$ . Тогда соответствующее изменение электронной плотности на атоме  $k$  можно представить в виде

$$\delta\rho_k = \frac{\partial\rho_k}{\partial\mathcal{J}_i} \delta\mathcal{J}_i = a_{ik} \delta\mathcal{J}_i, \quad (6.68)$$

где

$$a_{ik} = \frac{\partial\rho_k}{\partial\mathcal{J}_i}.$$

Величину  $a_{ik}$  называют взаимной поляризуемостью атомов  $i$  и  $k$ . Нетрудно показать, что  $a_{ik} = a_{ki}$ . Если  $k = i$ , соответствующую величину  $a_{ii}$  называют самополяризуемостью атома  $i$ .

Небольшое изменение интеграла  $\mathcal{J}_i$  атома  $i$  приводит также к изменению порядка связи между двумя другими атомами  $r$  и  $s$ :

$$\delta\rho_{rs} = \frac{\partial\rho_{rs}}{\partial\mathcal{J}_i} \delta\mathcal{J}_i = a_{rs,i} \delta\mathcal{J}_i, \quad (6.69)$$

где

$$a_{rs,i} = \frac{\partial\rho_{rs}}{\partial\mathcal{J}_i}$$

называют поляризуемостью связь — атом, т. е. поляризацией связи между атомами  $r$  и  $s$  и атомом  $i$ .

Изменение обменных интегралов вызывает, кроме того, изменение л-электронной плотности и порядка связей других атомов. Так, поляризуемость атом — связь, обусловленную изменением резонансного интеграла  $\mathcal{K}_{rs}$  между связанными атомами  $r$  и  $s$ , определяют следующим образом:

$$a_{i,rs} = \frac{\partial\rho_i}{\partial\mathcal{K}_{rs}}. \quad (6.70)$$

Нетрудно показать, что

$$a_{i,rs} = 2a_{rs,i}. \quad (6.71)$$

Эффект изменения порядка связи  $rs$  между атомами  $i$  и  $k$  вследствие изменения обменного интеграла между атомами

*r* и *s* характеризуют при помощи поляризуемости связь — связь:

$$\alpha_{ik,rs} = \frac{\partial p_{ik}}{\partial \mathcal{E}_{rs}}. \quad (6.72)$$

Можно показать, что

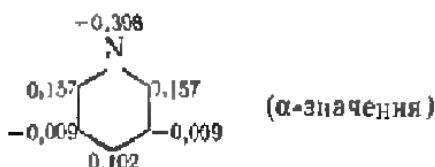
$$\alpha_{ik,rs} = \alpha_{rs,ik}.$$

В случае  $ik = rs$  величину  $\alpha_{ik,ik}$  называют самополяризуемостью связи *ik*.

Самополяризуемости атома  $\alpha_{ii}$  и связи  $\alpha_{ik,ik}$ , как нетрудно убедиться, всегда отрицательны, т. е.  $\alpha_{ii} < 0$  и  $\alpha_{ik,ik} < 0$ . Можно также показать, что суммы поляризуемостей атом — атом и атом — связь, вычисленные по всем  $\pi$ -электронам, равны нулю:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ii} = 0, \\ \sum_{i=1}^n \alpha_{i,rs} = 0. \quad (6.73)$$

Рассмотрим для иллюстрации концепции поляризуемостей молекулу пиридина. Эта молекула образуется из бензола при замещении на азот одного из атомов углерода кольца.  $\pi$ -Электронная плотность для каждого атома углерода в молекуле бензола, как было показано выше, равна 1. Замена углеродного атома на азот приводит к следующим значениям поляризуемости атом — атом [47]:



Эти значения отвечают возмущению кулоновского интеграла на величину  $\delta\mathcal{E}(N)$ , где  $\mathcal{E}(N) < 0$  вследствие более высокой электроотрицательности атома азота. Изменение  $\pi$ -электронной плотности вычисляют с использованием формулы

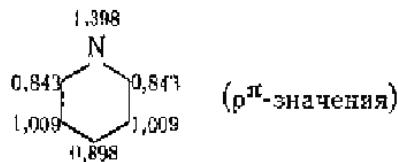
$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki} = 4 \sum_{r=1}^m \sum_{s=m+1}^n \frac{\lambda_{ri}\lambda_{rk}\lambda_{si}\lambda_{sk}}{E_r - E_s}, \quad (6.74)$$

где  $\lambda_{ri}$ ,  $\lambda_{rk}$ ,  $\lambda_{si}$ ,  $\lambda_{sk}$  — коэффициенты в выражениях для соответствующих МО;  $E_r$ ,  $E_s$  — энергии;  $m$  — число  $\pi$ -электронов;  $n$  — число МО для каждого  $\pi$ -электрона.

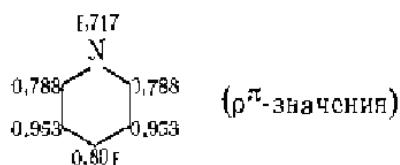
Самополяризуемость азота равна

$$\alpha_{ii} = 4 \sum_{r=1}^m \sum_{s=m+1}^n \frac{\lambda_{ri}^2 \lambda_{si}^2}{E_r - E_s}. \quad (6.75)$$

С помощью поляризуемостей можно вычислить  $\pi$ -электронную плотность, если задаться определенными значениями параметров  $\delta_N$  и  $\delta_C'$  для описания индуктивного эффекта, обусловленного атомом азота. Так, при  $\delta_N = 1$  и  $\delta_C' = 0$  [47] получают следующие значения  $\pi$ -электронной плотности:



При более реалистичном рассмотрении учитывают индуктивное влияние атома азота на соседние атомы углерода, полагая  $\delta_N = 2$ ,  $\delta_C' = 0,25$ . Полученное распределение  $\pi$ -электронной плотности приведено ниже на диаграмме:



### Дипольные моменты

Дипольные моменты характеризуют распределение заряда в молекулах. Потенциал распределения заряда, как отмечалось в гл. 5, можно приближенно представить в виде ряда по моментам — дипольному, квадрупольному и т. д., в зависимости от симметрии распределения заряда [формула (5.3б)]. Высшие моменты молекул обычно не рассматривают из-за их малого влияния на химические свойства. Различают молекулы с симметричным распределением заряда, и поэтому не обладающие дипольным моментом, и молекулы с асимметричным распределением заряда, дипольный момент которых равен

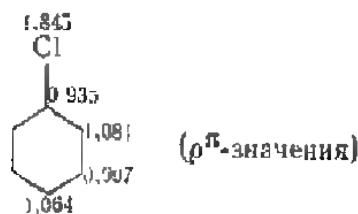
$$\mu = e_{\text{eff}} r_{\text{eff}},$$

где  $e_{\text{eff}}$  — эффективный заряд, положение которого определяется эффективным расстоянием  $r_{\text{eff}}$ .

Дипольные моменты у молекул могут возникать в результате поляризации  $\sigma$ -связей, в этом случае их называют моментами  $\sigma$ -связей. Обусловленные асимметричным распределением  $\pi$ -электронной плотности дипольные моменты называют мезомерными моментами или  $\pi$ -моментами (иногда — резонансными моментами).

Распределение заряда, обусловленное свободной электронной парой, может также приводить к появлению дипольного момента молекулы. Такое распределение заряда будет асимметричным только в том случае, если несвязывающие орбитали гибридизованы. Соответствующий дипольный момент называют моментом свободной пары.

Мезомерные моменты можно вычислить непосредственно, если известно распределение  $\pi$ -электронной плотности. Например, в молекуле хлорбензола распределение электронной плотности следующее [50]:

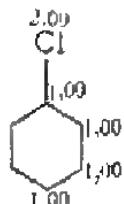


Приведенные на этой молекуларной диаграмме значения были получены путем учета обусловленного атомом хлора эффекта изменения кулоновских интегралов других атомов молекулы. Вместо использования в расчетах двух разных значений кулоновских интегралов в подобных случаях кулоновский интеграл атомов углерода бензольного кольца модифицируют следующим образом:

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}(C) + \delta \mathcal{K}(C), \quad (6.76)$$

где  $\mathcal{I}(C)$  — кулоновский интеграл атомов углерода в молекуле бензола,  $\mathcal{K}(C)$  — обменный интеграл между соседними атомами в молекуле бензола,  $\delta$  — полуэмпирический параметр, учитывающий изменение электроотрицательности атомов углерода кольца в результате индуктивного эффекта заместителя. При расчете рассматриваемого здесь распределения  $\pi$ -электронной плотности параметр  $\delta$  был принят равным 1,2.

Поскольку однородному распределению заряда должна соответствовать следующая молекуларная диаграмма:



очевидно, что центр положительного заряда в молекуле хлорбензола находится на атоме хлора, а центр отрицательного

Указанную структуру, в частности, имеет графит, который состоит из слоев полибензольных колец.

Для иллюстрации  $n \rightarrow \pi^*$ -переходов рассмотрим УФ-спектр акролеина  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$  [54]. Последовательность уровней  $\pi$ -электронов для карбонильной группы показана на рис. 6.33 вместе со схемой орбиталей. Из  $p_z$ -электрона атома углерода и из  $(2p_x)(2p_y)^2$ -электронов кислорода образуются два  $\pi$ -электрона на связывающей орбитали и свободная пара  $p$ -электролов, локализованных на атоме кислорода. Другие два  $\pi$  электрона также остаются принадлежащими атому кислорода. В соответствии с рис. 6.33  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу должны отвечать большие волновые числа, чем  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, что в действительности и наблюдается (рис. 6.34). Полоса поглощения, соответствующая  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу ( $1980 \text{ \AA}$ ), сильная, тогда как полоса  $n \rightarrow \pi^*$ -перехода ( $3300 \text{ \AA}$ ) слабая. Интенсивность полос, соответствующих  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, всегда ниже интенсивности полос  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода.

## 6.5. ДИАМАГНЕТИЗМ МОЛЕКУЛ. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

После того как метод ядерного магнитного резонанса высокого разрешения был применен в органической химии, изучение диамагнитных свойств молекул приобрело исключительно важное значение. Принцип ядерного магнитного резонанса уже рассматривался в гл. 5. Согласно этому принципу, радиочастотное излучение вызывает магнитные дипольные переходы между спиновыми уровнями ядер, поляризованными в однородных магнитных полях. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения основывается на зависимости напряженности действующего на ядра эффективного магнитного поля от диамагнитных свойств электронного облака и от величины спин спинового взаимодействия данного ядра с другими ядрами. Поэтому параметры ядра можно использовать в качестве как бы тонкого детектора для измерения магнитного поля внутри молекул. В результате значительного прогресса в конструкции спектрометров ЯМР высокого разрешения данный метод за последние годы стал особенно мощным орудием для изучения структуры молекул и для анализа.

### Химический сдвиг

Условие резонанса для уровней энергии ядер, имеющих спин  $1/2$  и магнитный момент  $g_I \mu_I$ , записывается следующим образом:

$$\hbar\nu = g_I \mu_I (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I) \quad (6.83)$$

или

$$\omega = \gamma (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_l),$$

где  $v$  — частота перехода;  $\omega$  — угловая частота, равная  $2\pi v$ ;  $\gamma$  — гиromагнитное отношение, равное  $2\pi(g_I\mu_I/h)$ ;  $\mathcal{H}_0$  — напряженность однородного магнитного поля (обычно порядка 20 000 Гс);  $\mathcal{H}_l$  — напряженность локального магнитного поля,

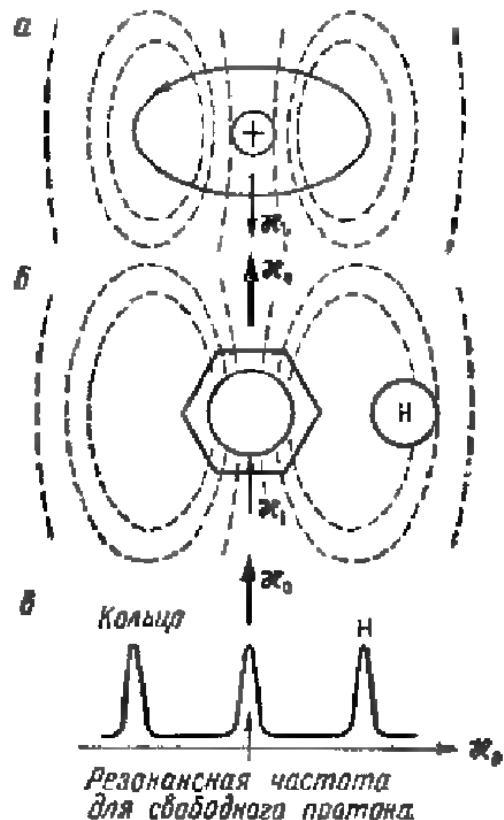


Рис. 6.35. Диамагнитное экранирование электронами атома водорода (а) и атомов бензольного кольца (б).

обусловленного диамагнетизмом электронного облака,  $\mathcal{H}_l$  составляет  $\sim 10^{-3}$  Гс. Таким образом, для наблюдения химического сдвига необходимое разрешение спектра должно быть не меньше  $10^{-7}$ . Разрешение современных ЯМР-спектрометров составляет  $\sim 10^{-9}$ .

Электронный диамагнетизм связан с возникновением токов в результате действия внешнего магнитного поля  $\mathcal{H}_0$ . Локальное поле на ядрах, создаваемое за счет данного эффекта  $s$ - или  $\sigma$ -электронами молекулы, направлено противоположно полю  $\mathcal{H}_0$ , как показано на рис. 6.35. Согласно закону индукции, наведенный в молекуле ток электронов генерирует локальные магнитные поля, направление которых противоположно наложенному внешнему полю (закон Ленца). Данное явление называют эффектом экранирования электронами. На рис. 6.35 изображено локальное поле, создаваемое  $\pi$ -электронами бензольного кольца. В этом случае локальное поле  $\mathcal{H}_l$  на кольцевых протонах направлено вдоль поляризующего поля  $\mathcal{H}_0$ , так что благодаря

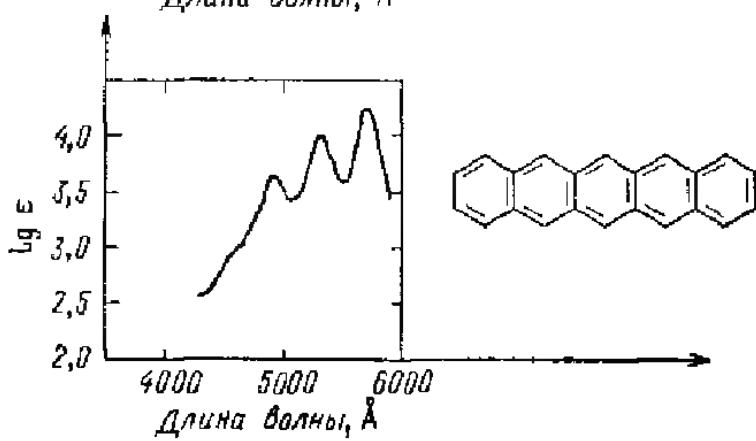
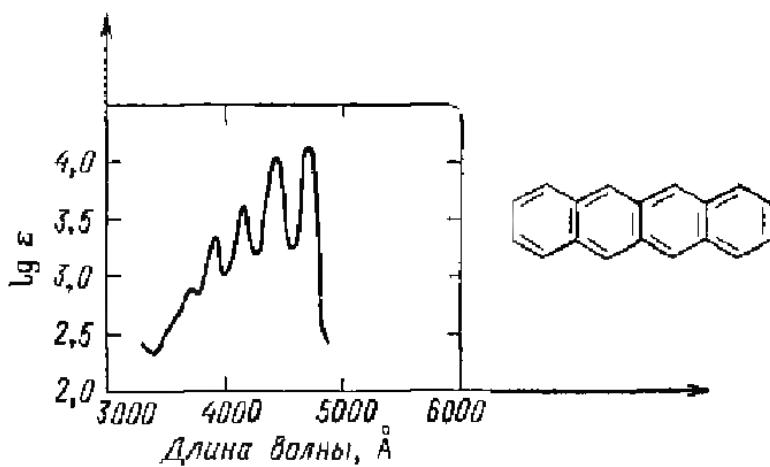
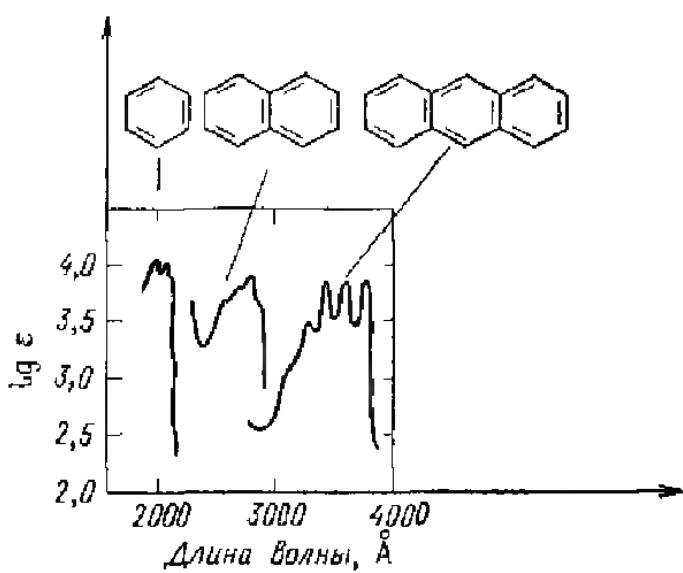


Рис. 6.32. УФ-спектры полнафтенов.

Из отмеченного выше соответствия между типом переходов и областью спектра следует, что окраска органического соединения связана с наличием в молекуле сопряженных групп. В классической теории цвета эти группы называют хромофорами. При помощи приведенной на рис. 6.31 картины переходов и уровней энергии можно точно и без труда интерпретировать окраску органических соединений. Из экспериментов очень хорошо известно, что цвет соединений с сопряженными связями

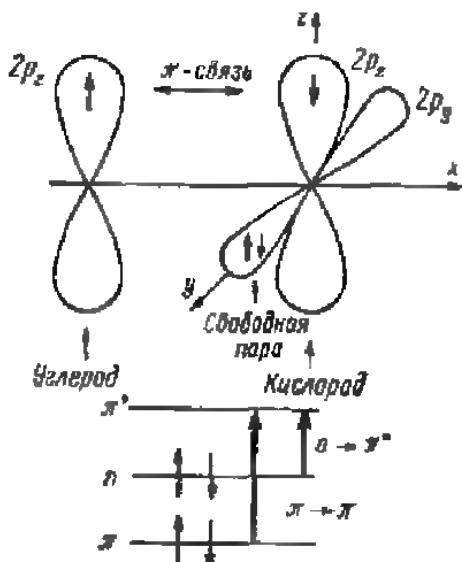


Рис. 6.33.  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы в карбонильных группах.

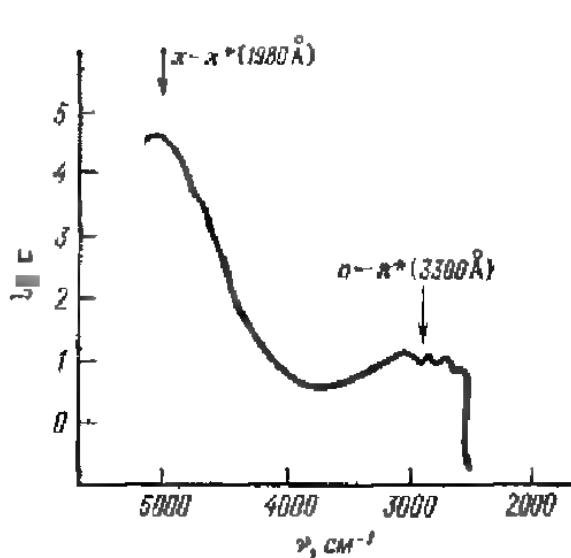


Рис. 6.34. Полосы поглощения, отвечающие  $\pi \rightarrow \pi^*$ - и  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходам в молекуле акролеина.

изменяется от голубого до красного по мере увеличения размера сопряженной системы (батохромный сдвиг). В качестве примера на рис. 6.32 показаны типичные спектры полиациенов. Энергетическая щель между высшей связывающей и низшей пустой (разрыхляющей) орбиталами полиснов, как отмечалось ранее в этом разделе, уменьшается с увеличением числа  $\pi$ -электронов. То же происходит в случае полиациенов. В спектрах полиациенов следует ожидать постоянного батохромного сдвига полосы поглощения по мере роста длины цепи сопряжения. Действительно, окраска полиациенов изменяется от светло-желтой до темно-красной при переходе к молекулам с большим числом колец. В соединениях с протяженной системой сопряженных связей, а также в некоторых полимерах энергетическая щель между связывающими и разрыхляющими уровнями становится очень небольшой. Поскольку у таких молекул число электронов велико, вместо отдельных уровней возникает сплошной спектр. Подобные соединения непрерывно поглощают излучение в очень широком интервале частот и поэтому кажутся черными.

расщепить линию метильной группы по  $2 + 1 = 3$  компоненты, что в действительности наблюдается в спектре (рис. 6.38, б). Подобным образом три четиленовых протона расщепляют линию метиленовой группы на  $3 + 1 = 4$  компоненты. Соотношение интенсивностей этих компонент имеет биномиальный характер и равно  $1:3:3:1$  (рис. 6.38, в). В безводном этаноле при высоком разрешении прибора в спектре также можно обнаружить взаимодействие метиленовой группы с гидроксильным протоном. Именно по этой причине каждая из линий показанного на рис. 6.38, в квартета дополнительно расщеплена на дублеты.

Качественно механизм спин-спинового взаимодействия, осуществляемого с участием электронов, можно объяснить следующим образом [58]. Взаимодействие между спинами электрона

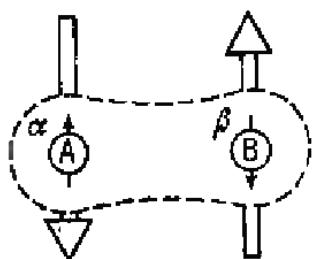


Рис. 6.39. Иллюстрация механизма спин-спинового взаимодействия в молекулах, осуществляемого с участием электронов.

и ядра стремится расположить их антипараллельно. Если, например, ядро А имеет спин  $\alpha$ , то электрон на молекулярной орбитали, находящейся вблизи данного ядра, будет иметь спин  $\beta$ . Занимающий этуМО второй электрон связи должен иметь, согласно принципу Паули, спин  $\alpha$ . Соответственно спин ядра атома В будет стремиться занять ориентацию  $\beta$ . Рассмотренный случай схематически изображен на рис. 6.39. Спины ядер показаны маленькими сплошными стрелками, а спины электронов — большими стрелками. Электронная пара связи между атомами А и В схематически изображена пунктирной линией.

Данная картина позволяет объяснить, почему наблюдаемое спин-спиновое расщепление не зависит от напряженности внешнего поля: величина взаимодействия между спиновыми системами молекулы определяется только особенностями ее структуры; диамагнитные токи в этом взаимодействии не играют роли.

Заметим, что спин-спиновое расщепление можно наблюдать лишь в растворах при высоком разрешении, когда локальные магнитные поля усредняются — результате быстрого движения молекул. Таким образом, спин-спиновое расщепление не связано с прямым магнитным взаимодействием между диполями разных систем ядерных спинов.

Спин-спиновое взаимодействие имеет огромное значение в спектроскопии ЯМР в связи с исследованием структуры моле-

кул и анализом соединений. Вместе с химическими сдвигами данные о спин-спиновом расщеплении дают большую информацию о функциональных группах молекулы. Таким образом, анализ сложных молекул, проводимый методом ЯМР, оказывается весьма точным и сравнительно несложным.

### Классификация молекул по величине спин-спинового взаимодействия

Величина спин-спинового взаимодействия между группами атомов А и В характеризуется постоянной взаимодействия  $J_{AB}$ , измеряемой в единицах частоты (Гц). Спин-спиновое взаимодействие между спиновыми системами А и В считают сильным, если

$$\frac{J_{AB}}{\nu_0 \delta_{AB}} > 1, \quad (6.90)$$

где  $J_{AB}$  — постоянная спин-спинового взаимодействия (Гц),  $\delta_{AB}$  — разность химических сдвигов (м. д.).

Число спинов в каждой системе будем указывать, используя подстрочный индекс. Так, символ  $A_2B$  означает, что молекула состоит из двух спиновых систем, причем одна из них, А, содержит два эквивалентных спина, другая, В, — только один. Спектр системы из двух сильно взаимодействующих ядер показан на рис. 6.40. Он состоит из четырех линий с соотношением интенсивностей 1:2:2:1. Спектр трехъядерной системы  $AB_2$  имеет восемь компонент (рис. 6.40).

Спин-спиновое взаимодействие является слабым, если

$$\frac{J_{AX}}{\nu_0 \delta_{AX}} < 1, \quad (6.91)$$

где Х — атом, спин ядра которого слабо взаимодействует со спином А. Запись  $A_2X$  означает, что система содержит два эквивалентных ядра ( $A_2$ ), слабо взаимодействующих с другим ядром (Х). Простые примеры спектров систем, состоящих из слабо взаимодействующих спинов, показаны на рис. 6.41.

Постоянные спин-спинового расщепления  $J_{AB}$  или  $J_{AX}$  и химические сдвиги  $\delta_{AB}$  и  $\delta_{AX}$  в большинстве простых случаев можно определить непосредственно из формы спектров. В случае сложных систем для расшифровки спектров необходимо использовать ЭВМ.

Ядра в теории спектров ЯМР считаются эквивалентными, если их химические сдвиги и постоянные спин-спинового взаимодействия со всеми соседними ядрами одинаковы. Это магнитно-эквивалентные ядра; их обозначают прописными латинскими буквами А, В, С или Х. Число эквивалентных ядер указывает

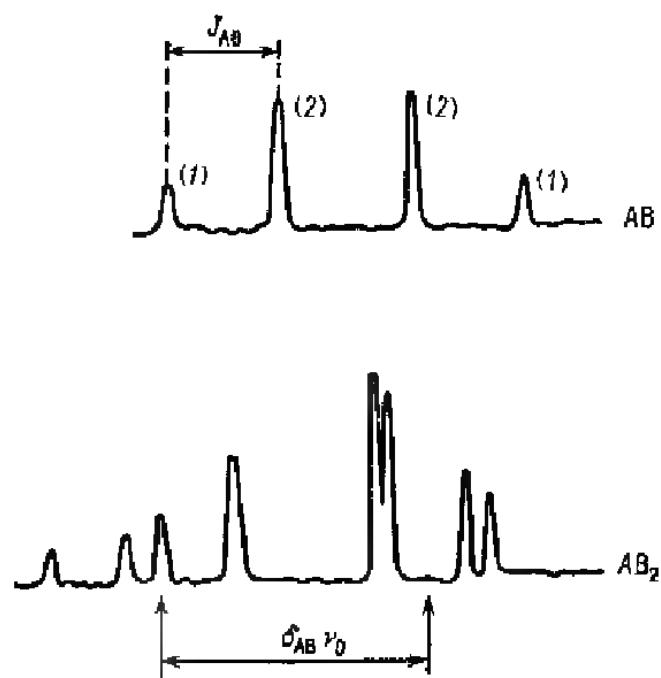


Рис. 6.40. Вид спектров ЯМР в случае сильного спин-спинового взаимодействия.

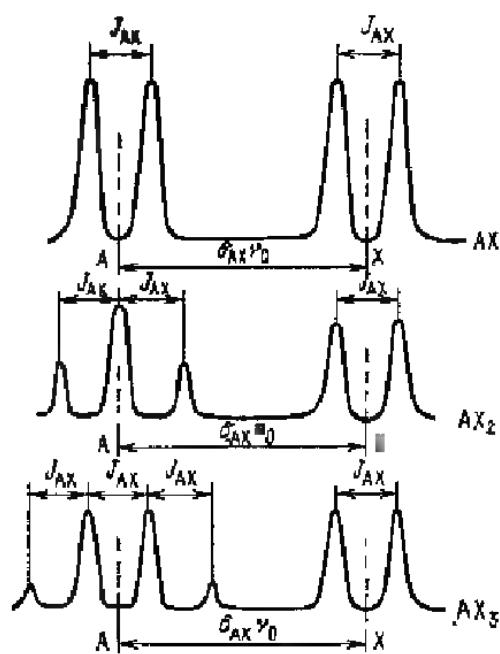
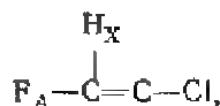


Рис. 6.41. Вид спектров ЯМР в случае слабого спин-спинового взаимодействия.

подетрочный индекс. Магнитная эквивалентность не всегда тождественна химической. Эквивалентные химически, но магнитно-неэквивалентные ядра обозначают одинаковыми прописными латинскими буквами и различают при помощи Штриха. Так, запись  $A_2A'B_2B'_3$  означает, что система состоит из четырех групп магнитно-эквивалентных ядер, содержащих соответственно 2, 1, 2 и 3 ядра, но из них только две группы химически эквивалентны.

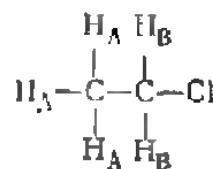
Приведем некоторые примеры классификации ядер.

*a. Фтордихлорэтан  $\text{HFC}=\text{CCl}_2$ .* В этой молекуле при анализе спектра ЯМР учитывают только парамагнитные ядра  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ . Углерод  $^{12}\text{C}$  не обладает магнитным моментом. Изотоп  $^{13}\text{C}$  имеет магнитный момент, но соответствующий сигнал является слабым, поскольку естественная примесь  $^{13}\text{C}$  сравнительно невелика (1,1%). Хотя хлор ( $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ) является парамагнитным в спектре ЯМР он проявляет диамагнитные свойства, поскольку большой квадрупольный момент ядер значительно уширяет соответствующие линии. По этой причине также эффективно не проявляется спин-спиновое взаимодействие между спинами ядер  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  и H или F. Таким образом, рассматриваемую молекулу символически обозначают как  $\text{AX}$ , или

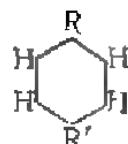


тем самым указывая, что спин-спиновое взаимодействие между H и F является слабым по сравнению с химическим сдвигом [59].

*б. Хлорэтан  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ .* Данная молекула содержит две группы магнитно-эквивалентных протонов — метиленовую и метильную. Эквивалентность ядер обусловлена быстрым вращением этих групп. Хлор проявляет диамагнитные свойства по причине, отмеченной выше. Поскольку спин-спиновое взаимодействие между метильными и метиленовыми протонами является сильным, хлорэтан относится к типу  $A_3B_2$ . Структура молекулы с указанием эквивалентных протонов следующая [60]:



*в. пара-Дизамещенные бензолы [63]:*



и частоту стабилизуют по отношению к этому эталонному сигналу. Спектрометры, кроме того, оборудованы суперстабилизатором, обеспечивающим плавное снижение флюктуаций магнитного поля с помощью усиления и отрицательной обратной связи к компенсирующей катушке. Стандартные, выпускаемые промышленностью ЯМР-спектрометры высокого разрешения имеют следующие характеристики:

Рабочая частота для протонного резонанса . . . . .	100 МГц
Рабочая частота для резонанса на ядрах $^{19}\text{F}$ . . . . .	97,077 МГц
Напряженность магнитного поля . . . . .	23 490 Гс
Пределная чувствительность . . . . .	0,004 моль/л концентрации протонов
Разрешение . . . . .	$5 \cdot 10^{-9}$ (0,5 Гц)
Стабильность . . . . .	$\pm 0,2$ Гц/ч

В последнее время все большее распространение получают спектрометры с приспособлением для фурье-анализа (см. гл. 5), особенно при измерении резонанса на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Однако такие приборы довольно дороги, поскольку требуют подключения ЭВМ.

### Растворители

Используемый в спектроскопии ЯМР растворитель должен быть в идеальном случае химически инертным и магнитно-изотропным. Он не должен содержать ядер, одинаковых с исследуемым веществом. Растворимость образца не должна быть менее 10%. Эти условия, конечно, очень жесткие. В частности, очень трудно подобрать подходящие растворители, которые бы вообще не содержали протонов, для исследования протонного резонанса. К счастью, во многих случаях линии, отвечающие растворителю, не возмущают спектр изучаемого соединения. Частичное дейтерированием молекул растворителя часто оказывается достаточным, чтобы избежать его возмущающего влияния на спектр протонного резонанса. Подходящими растворителями являются хлороформ, дейтерохлороформ, четыреххлористый углерод, ацетонитрил. При измерении спектров следует исключить возможность образования водородной связи и протонного обмена с молекулами растворителя, поскольку это приводит к значительному искажению картины спектра.

### Применение ЯМР для изучения строения молекул

Данные о химических сдвигах и спин-спиновых взаимодействиях, полученные методом ЯМР высокого разрешения, несут столь значительную информацию о строении молекул, что позволяют очень точно исследовать даже сложные органические

системы. Значительное преимущество метода ЯМР заключается в том, что теоретическая интерпретация спектров здесь возможна при значительно меньшем числе упрощающих предположений, чем в случае ИК-спектроскопии. Большая избирательность данного метода и довольно протяженный интервал между резонансными частотами разных ядер относится также к преимуществам метода ЯМР. При этом всегда можно подобрать подходящие парамагнитные ядра для решения рассматриваемой проблемы.

Для простых систем постоянные спин-спиновые взаимодействия и химические сдвиги можно определить графически из

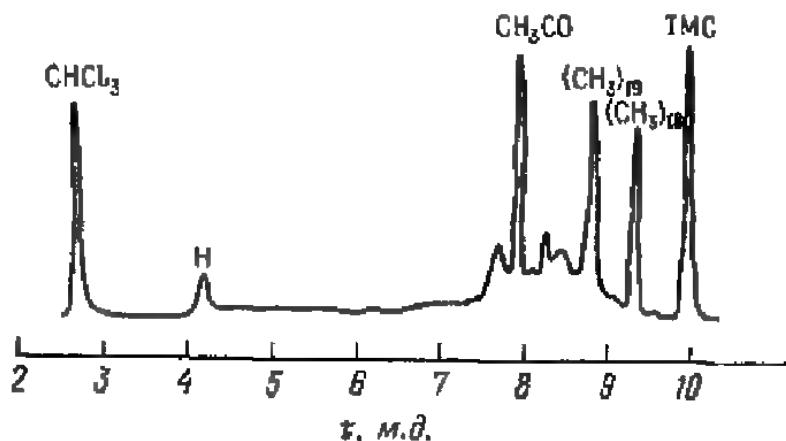


Рис. 6.47 Спектр протонного магнитного резонанса прогестерона [67].

спектра ЯМР, в более сложных случаях необходимо использовать ЭВМ. На практике характеристические постоянные часто можно без труда получить непосредственно из спектров. Если эта информация оказывается недостаточной для определения строения молекулы, можно также измерить спектры других ядер (например,  $^{13}\text{C}$ ).

Данных из анализа отдельного спектра в большинстве практических случаев достаточно для определения строения молекулы. При этом часто можно ограничиться изучением отдельной функциональной группы, поскольку спин-спиновые взаимодействия и химические сдвиги чувствительны к изменениям остальной части молекулы. Так, большинство стероидов можно идентифицировать лишь по спектрам групп  $^{18}\text{CH}_3$  и  $^{19}\text{CH}_3$ . В качестве примера на рис. 6.47 приведен спектр протонного резонанса прогестерона, растворенного в частично дейтерированном хлороформе. Большая полоса в области  $\tau = 8 \div 10$  обусловлена протонами стерондного фрагмента, тогда как резкие линии соответствуют протонам 18-й и 19-й метильных групп

## Экспериментальное измерение спектров ЯМР

Основы техники получения спектров ядерного магнитного резонанса уже были рассмотрены в гл. 5. Однако для изучения строения молекул необходима аппаратура с исключительно высоким разрешением, позволяющая обнаружить в спектре спин-спиновое расщепление и химические сдвиги. При этом, поскольку абсолютные значения химических сдвигов возрастают с увеличением силы поля, целесообразно применять спектрометр, обеспечивающий получение поляризующего магнитного поля с максимально возможной напряженностью.

Чтобы разрешение спектра было хорошим, магнитное поле должно быть исключительно однородным по всему объему образца (равному 1—5 см<sup>3</sup>). Изготовление подходящего магнита, магнитное поле которого имеет напряженность выше 20 000 Гс, является трудной задачей. В выпускаемых промышленностью спектрометрах высокого разрешения обычно применяют магниты с напряженностью 14 000 Гс (60 МГц) и 23 000 Гс (100 МГц). В лабораторных приборах создают поля напряженностью 47 000 Гс (200 МГц) и 70 000 Гс (300 МГц). Спектрометры с частотой переменного поля выше 100 кГц содержат катушку Гельмгольца, изготовленную из сверхпроводящих сплавов и терmostатируемую при температуре жидкого гелия.

Ширина линий в спектрах ЯМР определяется главным образом величиной диполь-дипольного взаимодействия между молекулами и степенью однородности магнитного поля. Поскольку диполь-дипольные взаимодействия усредняются вследствие быстрого движения молекул в растворе, спектры ЯМР высокого разрешения можно получить только в жидкой фазе. Недавно получены спектры ряда соединений и в газовой фазе с хорошим разрешением линий; однако из-за малой концентрации исследуемого вещества сигналы имели низкую интенсивность. Химические сдвиги и спин-спиновое расщепление нельзя измерить в вязкой жидкости или в твердой фазе, так как в этом случае линии спектра очень широкие.

Чтобы достичь большей однородности магнитного поля, образец вращают вокруг оси, перпендикулярной направлению поляризующего поля  $\mathcal{H}_0$ . Таким способом можно добиться усреднения неоднородности поля в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Однородность поля вдоль оси вращения повышают путем «зацикливания» магнита, что означает последовательное увеличение и уменьшение напряженности поля до тех пор, пока контур поля не сладится.

Шкалы спектрометров высокого разрешения нового типа заранее калиброваны в единицах  $\tau$  и  $\delta$ . Магнитное поле в них стабилизируют по внутренней линии стандарта, например  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

затем развертывают по частоте. Такие спектрометры оборудованы приспособлениями, позволяющими подавлять спин-спиновое взаимодействие, устройствами для измерения спектров других ядер. Характеристики ЯМР большинства исследованных ядер суммированы в табл. 5.2. Приведенные значения резонансных частот отвечают магнитным полям с напряженностью

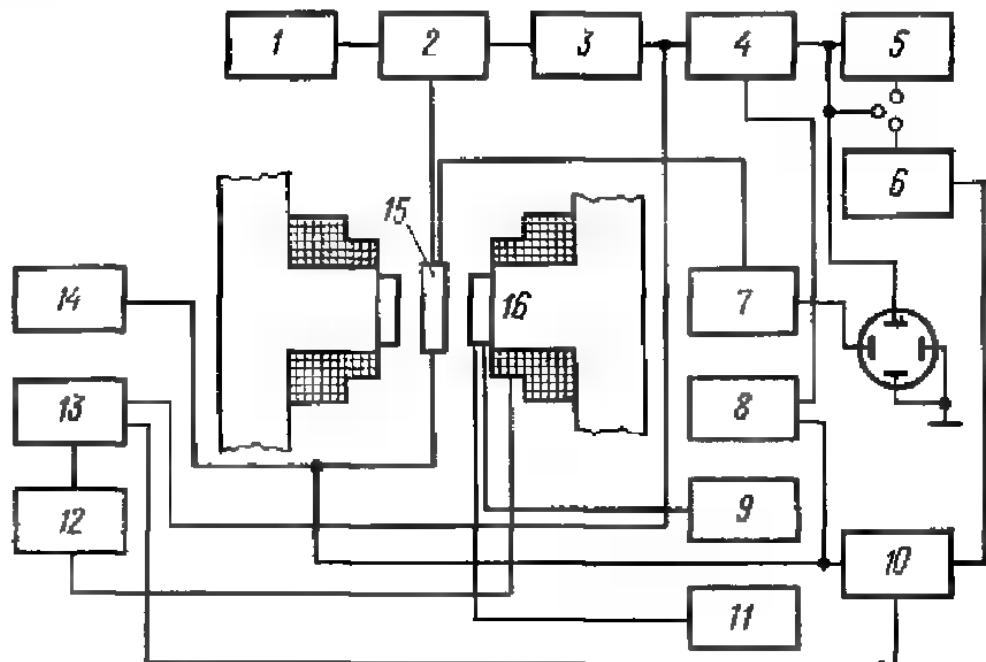


Рис. 6.46 Упрощенная схема ЯМР-спектрометра высокого разрешения.

1—генератор колебаний; 2—ЯМР-детектор; 3—приемник; 4—стабилизатор основной линии; 5—интегратор; 6—самописец; 7—цифрообразная развертка; 8—модулятор поля, 4000 Гц; 9—развертка поля; 10—развертка частоты; 11—коррекция тока; 12—суперстабилизатор; 13—усилитель; 14—устройство для развязки спиралей; 15—головка; 16—электромагнит.

15 000 Гц. Чувствительность выпускаемых промышленностью спектрометров, как правило, достаточна для измерения резонанса углерода  $^{13}\text{C}$  в его естественной концентрации (1,1%). В практической органической химии главным образом изучают резонанс на протоне, ядрах фтора,  $^{13}\text{C}$  и дейтерона. Обычно спектрометры снажены устройствами для терmostатирования образцов; это необходимо для изучения вращательной изомеризации и таутомерного равновесия.

Упрощенная схема ЯМР-спектрометра высокого разрешения изображена на рис. 6.46. К его наиболее важным частям относятся: электромагнит, создающий исключительно однородное и хорошо стабилизированное поле, р. ч.-генератор с квадратной стабилизацией частоты, детектор, приемник, приспособление для развертки поля или частоты. Современные спектрометры стабилизируют по линии протона, служащей стандартом. Поле

где  $\lambda_{ki}$ ,  $\lambda_{k'i}$  — коэффициенты при  $s$ -АО атомов  $k$  и  $k'$  в молекулярных орбиталях.

Из формулы (6.108) видно, что постоянные спин-спинового взаимодействия в принципе можно вычислить через коэффициенты некоторых АО, которые вносят вклад в контактное взаимодействие Ферми на ядрах  $k$  и  $k'$ .

При выводе формулы (6.108) предполагалось, что существенный вклад в рассматриваемое взаимодействие вносят только  $s$ -АО, поскольку плотность  $s$ -электронов на ядрах наибольшая.

Очевидно, что анализ спин-спинового расщепления линий в спектре ЯМР позволяет изучить взаимодействие Ферми ядер и спаренных электронов молекулы. Взаимодействие Ферми ядер и неспаренных электронов, как было показано в гл. 3, можно изучать методом ЭСР. (Примеры рассмотрены в гл. 7.)

Квантовая теория спектроскопии магнитного резонанса быстро развивается. Этому способствует, с одной стороны, большая экспериментальная информация, полученная в разных лабораториях, и, с другой стороны, эффективное применение ЭВМ, позволяющих облегчить вычисления. В настоящее время наиболее полезны для химиков-экспериментаторов и биохимиков полуэмпирические подходы. Точные расчеты выполнены только для сравнительно простых систем. Однако фундаментальные квантовохимические понятия широко используют при интерпретации явлений, имеющих практическое значение.

## 6.6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

С точки зрения квантовой химии молекулы характеризуются (см. разд. 6.4) набором параметров, которые можно вычислить, если известно электронное строение. Для проведения таких расчетов необходимо знать, из каких ядер образована молекула, их число и положения, а также полное число электронов. Следует иметь в виду, что в квантовой химии молекулы рассматривают не просто как совокупность атомов, а как специфические индивидуальные образования. В некоторых подходах атомы как структурные единицы вообще не фигурируют. В других приближениях атомные орбитали используют в качестве базиса для построения молекулярных орбиталей.

Квантовохимическими параметрами молекул, как отмечалось выше, являются уровни энергии, плотность распределения заряда (массы), порядок связи, свободная валентность, поляризуемость, дипольные моменты. При сопоставлении результатов квантовохимических расчетов с экспериментом возникает важ-

ная проблема экспериментального измерения этих величин. Ниже мы рассмотрим очень кратко данный вопрос, ссылаясь на теорию и экспериментальные методы, уже описанные выше.

### Экспериментальное определение структурных параметров

Для проведения квантовохимических расчетов необходимо знать, из каких ядер составлена молекула — каково их число. Основную информацию об этом получают из элементного анализа молекулы и экспериментальных химических данных. Более совершенный структурный анализ выполняют методами микроволновой спектроскопии, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР высокого разрешения, рентгено- и электронографии. Главной проблемой в большинстве случаев является изучение стереохимии молекул. Сравнительно нетрудно определить химический состав молекулы, как бы сложна она ни была. Однако установить пространственную конфигурацию во многих случаях оказывается сложно.

Очевидно, что межъядерные расстояния (длины связей) в молекуле зависят от ее электронного строения. В принципе длины связей можно рассчитать, определяя конфигурацию молекулы, отвечающую наименьшей энергии. Другой подход состоит в следующем. Из анализа экспериментальных данных можно установить, что расстояния между атомами одних и тех же элементов в однотипных связях имеют примерно одинаковую величину. Это позволяет сопоставить элементам радиусы связей. Длина связи между двумя атомами, таким образом, примерно равна сумме соответствующих радиусов [73].

*Таблица 6.1*  
**Ковалентные радиусы и электроотрицательности некоторых атомов**

Ковалентный радиус, Å	Электроотрицательность по Полингу	Ковалентный радиус, Å	Электроотрицательность по Потtingу
—H 0,37	2,1	—N 0,70	3,0
—C 0,772	2,5	—O 0,66	3,5
=C 0,667		—F 0,64	4,0
≥C 0,603		—Cl 0,99	3,0

Ковалентные радиусы некоторых атомов приведены в табл. 6.1. Из таблицы видно, что с увеличением порядка связи радиус уменьшается. Ионность связи учитывают, вводя поправку на разность электроотрицательностей. Соответствующее приближенное выражение для оценки расстояния между

атомами А и В имеет вид

$$D(A-B) = r_A + r_B - c(x_A - x_B), \quad (6.109)$$

где  $r_A$  и  $r_B$  — ковалентные радиусы,  $x_A$  и  $x_B$  — электроотрицательности,  $c$  — поправочный множитель, значения которого для разных атомов лежат в интервале 0,04—0,08 Å.

Если связь носит промежуточный характер между одинарной и двойной, то ее длину приближенно вычисляют при помощи соотношения [76]

$$D_n = D_s - (D_s - D_d) \frac{1,84(n-1)}{0,84n+0,16}, \quad (6.110)$$

где  $D_s$ ,  $D_d$  — длина соответственно одинарной и двойной связи,  $n$  — порядок связи. Аналогичное полуэмпирическое соотношение можно получить, когда связь является промежуточной между двойной и тройной.

Следует подчеркнуть, что межъядерные расстояния ■ принципе можно точно определить, не используя полуэмпирических приближений. Однако описанный выше подход является плодотворным, поскольку помогает связать квантовохимические представления с представлениями классической химии.

Экспериментальные данные о длинах связей и валентных углах получают, исследуя микроволновые спектры и ИК-спектры молекул, а также применив методы электроно- и рентгенографии. Для определения пространственной конфигурации сложных молекул и даже полимеров можно было бы использовать спектроскопию ЯМР высокого разрешения. Принципиальная возможность осуществления таких экспериментов была рассмотрена в разд. 6.5 настоящей главы.

### Экспериментальное определение энергии электронных уровней ■ молекулах

Основным экспериментальным методом изучения электронных уровней молекулы служит спектроскопия. Так, с помощью ультрафиолетовой, оптической и фотоэлектронной спектроскопии определяют положение уровней энергии слабосвязанных электронов. Энергии наиболее глубоких электронов измеряют, применив рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (см. гл. 2). Исследование энергетического спектра молекул является сравнительно простой и точной процедурой. В связи с этим сопоставление спектральных данных с вычисленными значениями уровней энергии и моментами перехода представляется наиболее важным способом контроля теоретических приближений. Некоторые примеры такого сопоставления мы уже рассматривали выше. Для иллюстрации в табл. 6.2 приведены

вычисленные Дьюаром и Уорли [74] потенциалы ионизации некоторых органических соединений вместе с экспериментальными значениями. Расчеты проводились с помощью одного из улучшенных приближенных вариантов метода молекулярных орбиталей — метода МЧПДП\*) [75], в котором учитывается взаимодействие между σ- и π-электронами. Согласие между теорией и экспериментом, как видно из данных таблицы, хорошее.

Таблица 6.2

## Первые потенциалы ионизации, эВ

Соединение	Теория	Эксперимент	Соединение	Теория	Эксперимент
Метан	12,98	12,98	Циклопропан	10,14	10,96
Этан	11,38	11,51	Этилен	10,37	10,51
Пропан	10,83	11,06	Пропилен	10,17	9,70
н-Бутан	10,38	10,67	Бензол	9,54	9,25
п-Пентан	10,07	10,37	Толуол	9,47	8,82
2-Метилпропан	10,76	10,69	Стирол	9,13	8,43
2-Метилбутан	10,35	10,32	Нафталин	8,62	8,11
2,2-Диметилпропан	10,74	10,40			

Экспериментальные ■ теоретические значения энергий связей электрона для некоторых важных в органической химии атомов, а также значения электроотрицательностей по Полингу приведены в табл. 6.3. Экспериментальные данные получены методом фотоэлектронной спектроскопии; теоретические значения рассчитаны по методу Хартри — Фока (см. гл. 4) [76].

## Измерение распределения электронной плотности

Данные о распределении электронной плотности нетрудно получить, измеряя методом ЭСР величину сверхтонкого взаимодействия между неспаренным электроном и ядрами. Примеры анализа спектров ЭСР подробно рассматриваются в гл. 7. Электронные плотности спаренных электронов можно определить методом фотоэлектронной спектроскопии (гл. 2) ■ в отдельных случаях — методом гамма-резонансной спектроскопии (гл. 5). Некоторые данные о распределении заряда и индуктивных эффектах можно получить из спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (гл. 5) и спектров ЯМР высокого разрешения

\*) Модифицированный метод ЧПДП (частичное прекрежение дифференциальным перекрыванием). ■ в литературе на английском языке обозначается MINDO (modified INDO). — *Приш перев*

молекулярный пучок пропускают через области неоднородности электрического поля и детектируют соответствующие отклонения, подобно тому как это делают при изучении отклонения пучка в магнитном поле (эксперимент Штерна — Герлаха, см. гл. I). В более усовершенствованных приборах используют дополнительное однородное поле с переменной частотой, которое подают в резонанс. Из-за технических трудностей метод молекулярного пучка применяют редко, несмотря на очень высокую точность измерений.

В результате теоретических и экспериментальных исследований накоплена довольно большая информация об электронном строении молекул. На этой основе установлены некоторые общие закономерности и дана интерпретация ряда эмпирических соотношений в органической химии. Полученные выводы сопоставлены с собранными за многие годы данными о реакционной способности и реакциях органических молекул. Квантовая теория реакционной способности еще не разработана полностью. Некоторые аспекты этой проблемы освещаются в гл. 7.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигнер Е., Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров, ИЛ, М., 1961.
2. Morse P., Phys. Rev., 34, 57 (1929); Endres P. F., J. Chem. Phys., 51, 477 (1969).
3. Herzberg G., The Spectra of Diatomic Molecules. Van Norsstrand, New York, 1950.
4. Герцберг Г., Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
5. Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1964.
6. Dennison D., Infrared Spectra, Rev. Mod. Phys., 12, 175 (1940).
7. Гаунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.
8. Margenau H., Murphy G. M., Mathematics of Physics and Chemistry, Van Nostrand, Princeton, 1956.
9. Bleaney B., Penrose R. P., Proc. Roy. Soc. (London), A 189, 358 (1947).
10. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
11. Nielsen H. H., Phys. Rev., 78, 296 (1950).
12. Dennison D. M., Rev. Mod. Phys., 3, 280 (1931).
13. Shulman R. G., Townes C. H., Phys. Rev., 77, 421 (1950).
14. de Kronig R., Rabi I. I., Phys. Rev., 29, 262 (1927).
15. Горди В., Смит В., Трамбирую Р., Радиоспектроскопия, Гостехиздат, М. — Л., 1955.
16. Hewlett — Packard Technical Data 8400 C series, 1968.
17. Cleaton C. E., Williams N. H., Phys. Rev., 45, 234 (1934).
18. Gordon J. P., Zeiger H. I., Townes C. H., Phys. Rev., 95, 282 (1954).
19. См. ссылку [15]. Janch J. M., Phys. Rev., 72, 715 (1947).
20. Low W., Townes C. H., Phys. Rev., 76, 1295 (1949).
21. Evenson K. M., Dunn J. L., Broida H. P., Phys. Rev., 136, A 1566 (1964).
22. Walker S., Straw H., Spectroscopy, Chapman, Hall, 1962, Vol. II.
23. Szymanski H. A., Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1964.

24. Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
25. Brittain E. F. H., George W. O., Wells C. H. J., *Introduction to Molecular Spectroscopy*, Academic Press, London, 1970
26. Вильсон Е., Дешнус Дж., Кросс П., Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, М., 1960
27. Hediger H. J., Miller R. G. J., Willis H. (eds.), *Infrared Structural Correlation Tables and Data Cards*, Heyden, London
28. Otting W., *Spektrale Zuordnungstabellen der Infrarot-Absorptionsbanden*, Springer Verlag, Berlin, 1963.
29. Брандмюллер Н., Мозер Г., Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, «Мир», М., 1964.
30. Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
31. Гартлер В., Квантовая теория излучения, ИЛ, М., 1956.
32. Woodward L. A., Quart. Rev., 10, 185 (1956).
33. Doskočilova D., Stokr J., Schneider B., J. Polym. Sci. C, 16, 215 (1967).
34. Tobin M. C., J. Opt. Soc. Am., 49, 840 (1959); Schaufele R. F., J. Opt. Soc. Amer., 57, 105 (1967).
35. Szymanski H. A. (ed.), *Raman Spectroscopy*, Plenum, New York, 1967.
36. Philpott M. R., J. Chem. Phys., 40, 3558 (1968).
37. Бонч-Бруевич А. М., Ходоцкая А. М., Успехи физ. наук, 85, 1 (1965).
38. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, 1960. Есть русский перевод 1-го издания: Паулинг Л., Природа химической связи, Гостехиздат, М. — Н., 1947.
39. Коулсон Ч., Валентность, «Мир», М., 1965.
40. См. ссылку [43], стр. 40—48.
41. Hückel E., Z. Physik, 70, 204 (1931).
42. Löwdin P. O., J. Chem. Phys., 18, 365 (1950).
43. Baba H., Suzuki S., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 82 (1961).
44. Coulson C. A., Proc. Roy. Soc., A 169, 413 (1939).
45. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., A 193, 147 (1948).
46. Jaffé H. H., J. Chem. Phys., 20, 270, 778 (1952).
47. Frost A. A., Musulin B., J. Chem. Phys., 21, 572 (1953).
48. Howe J. A., Goldstein J. H., J. Chem. Phys., 26, 7 (1957).
49. McClellan A. L., *Tables of Experimental Dipole Moments*, San Francisco, 1963.
50. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 46, 497, 675 (1949).
51. Coulson C. A., Trans. Faraday Soc., 38, 433 (1942).
52. Murrell J. N., *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen, London, 1963.
53. Herzberg G., *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1950.
54. McMurry H. L., J. Chem. Phys., 10, 231 (1941).
55. Nakada K., Yamato O., Suzuki T., Anal. Chem., 35, 1892 (1963).
56. Corio P. L., Dailey B. P., J. Am. Chem. Soc., 78, 3043 (1956).
57. Gutowsky H. S., McCall D. W., McGarvey B. R., Meyer L. M., J. Am. Chem. Soc., 74, 4809 (1952).
58. Попл Дж., Шнейдер В., Барнштейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
59. Filipovich G., Tiers G. V. O., J. Phys. Chem., 63, 761 (1959).
60. Dailey B. P., Shootern I. N., J. Am. Chem. Soc., 77, 3977 (1955).
61. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., Canad. J. Chem., 35, 1487 (1957).
62. Anderson W. A., J. Chem. Phys., 37, 1373 (1962).
63. Abramam R. J., Bernstein H. J., Canad. J. Chem., 37, 6 (1959).

Дипольные моменты некоторых важных в органической химии связей приведены в табл. 6.5. Эти значения рассчитаны из экспериментальных дипольных моментов с учетом реальной конфигурации молекул [81].

Таблица 6.5

## Дипольные моменты некоторых связей (в дебаях)

Связь	$C^+ - X^-$	$C^- - X^+$	Связь	$C^+ - X^-$	$C^- - X^+$
$C(sp^3) - C(sp^2)$	0,67		$C(sp^3) - F$	2,19	1,39
$C(sp^3) - C(sp)$	1,18		$C - N$	1,26	0,45
$C(sp^2) - C(sp)$	1,15		$C = N$	—	1,4
$C(sp^3) - H$	0,4	0,4	$C \equiv N$	3,9	3,1
$C(sp^2) - H$	0,7	0,63	$C - O$	1,5—1,9	0,7
$C(sp) - H$		1,05	$C = O$	3,2	2,4
$C(sp^3) - Cl$	2,27	1,47	$H - O$	1,51	1,51
$C(sp^2) - Cl$	0,89	—	$H - N$	1,31	1,31

Расчеты основаны на предположении, согласно которому результатирующий дипольный момент молекулы можно представить в виде векторной суммы отдельных моментов связей:

$$\mu_m = \sum_i \mu_i, \quad (6.119)$$

где  $\mu_i$  — моменты связей.

Например, дипольный момент аммиака равен 1,46 Д. Принимая во внимание, что валентный угол между связями  $N - H$  в пирамидальной молекуле  $NH_3$  составляет  $68^\circ$ , получим

$$3\mu(N - H) \cos 68^\circ = 1,46 \text{Д},$$

т. е.

$$\mu(N - H) = 1,31 \text{Д}.$$

Отсюда видно, что если известны моменты связей и структура молекулы, можно рассчитать ее полный дипольный момент.

Между ионностью связей и их дипольными моментами имеется следующее соотношение:

$$\mu = 4,8dI, \quad (6.120)$$

где  $d$  — длина связи,  $I$  — ионность,  $\mu$  — дипольный момент связи. С учетом (6.112) это соотношение означает непосредственную корреляцию между электроотрицательностями, по Полингу, и дипольными моментами. Таким образом, результаты, полученные методом ядерного квадрупольного резонанса (гл. 5), оказываются также полезными для изучения распределения заряда в молекулах.

Дипольные моменты молекул определяют в основном из спектров диэлектрического поглощения, т. е. из измерений комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  в зависимости от частоты и температуры. Такие измерения можно проводить в газообразной, жидкой и конденсированной фазах. Дипольные моменты молекул могут быть вычислены при помощи данных, полученных из спектров диэлектрического поглощения в газовой (парообразной) фазе и в разбавленном растворе неполярного растворителя. Соответствующий метод был разработан Дебаем [82]. В модели Дебая действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости выражается следующим образом:

$$\epsilon'(\omega, T) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2(T)}, \quad (6.121)$$

где  $\omega$  — угловая частота,  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — диэлектрические проницаемости, экстраполированные на нулевую и бесконечно большие частоты,  $\tau(T)$  — время диэлектрической релаксации, определяемое как

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right); \quad (6.122)$$

величина  $E$  в выражении (6.122) — энергия активации поляризации диполя.

В общем случае для интерпретации спектров диэлектрического поглощения необходимо вводить не одно, а несколько времен релаксации. Данный вопрос детально рассмотрен в книге [82].

Для вычисления дипольных моментов молекул следует знать величину  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ , связанную с силой осциллятора спектра. Между  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ , измеренными в растворе и в газовой фазе, и дипольным моментом имеется следующая приближенная зависимость, называемая соотношением Дебая:

$$\frac{M_0}{\rho} \frac{3(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\epsilon_0 + 2(\epsilon_\infty + 2)} = \frac{L_0}{12\pi} \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (6.123)$$

где  $M_0$  — молекулярный вес,  $\rho$  — плотность,  $L_0$  — число Лошмидта,  $T$  — температура,  $\mu$  — дипольный момент молекулы.

При помощи соотношения (6.123), измерив  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ , можно рассчитать дипольный момент молекулы. Этот метод был значительно усовершенствован Онзагером, Ван Флеком и Фрелихом. Детальное изложение метода можно найти в специальной литературе в конце главы.

Дипольные моменты молекул можно также определить из расщепления Штарка линий микроволнового спектра (разд. 6.2) и ИК-спектров. Кроме того, для измерения дипольных моментов применяют метод молекулярного пучка [83]. По этому методу

следующие два механизма связи между неспаренным электроном и спинами ядер:

*a. Ферми-взаимодействие (контактное, изотропное)*, осуществляющееся путем непосредственного контакта неспаренной спиновой плотности и ядер. Это взаимодействие не зависит от относительной ориентации спинов и не равно нулю только для электронов в  $\sigma$ -или  $\Sigma$  состояниях, имеющих ненулевую плотность на ядрах. Оператор ферми-взаимодействия с ядром  $n$  имеет вид [3]:

$$\hat{H}_F = \frac{8\pi\hbar^2}{3} \gamma_e \gamma_n \sum_k \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_n) \hat{\mathbf{S}}_k \hat{\mathbf{I}}_n, \quad (7.5)$$

где  $\gamma_e$  и  $\gamma_n$  — гиromагнитное отношение соответственно для электрона и ядра,  $\hat{\mathbf{I}}_n$  — оператор спина ядра,  $\hat{\mathbf{S}}_k$  — оператор спина  $k$ -го электрона,  $\delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_n)$  — дельта функция Дирака,  $\mathbf{r}_k$  — радиус-вектор  $k$ -го электрона,  $\mathbf{r}_n$  — радиус-вектор ядра  $n$ .

Если радикал помещен в сильное магнитное поле, направленное вдоль оси  $z$ , связь между спинами электронов и ядер разрывается; в результате этого взаимодействие между поперечными компонентами ( $x, y$ ) соответствующих спинов становится равным нулю, так что  $\mathbf{IS} = I_z S_z$ . Поэтому оператор ферми-взаимодействия  $\hat{H}_F$  можно записать следующим образом:

$$\hat{H}_F = \frac{8\pi\hbar^2}{3} \gamma_e \gamma_n \sum_k \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_n) \hat{S}_{kz} \hat{I}_{nz}. \quad (7.6)$$

Среднее значение оператора  $\hat{H}_F$  представляет энергию сверхтонкого взаимодействия

$$E_F = \langle \hat{H}_F \rangle_{av} = \frac{8\pi\hbar^2}{3} \gamma_e \gamma_n \left\langle \Psi \left| \sum_k \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_n) \hat{S}_{kz} \right| \Psi \right\rangle \langle \hat{I}_{nz} \rangle. \quad (7.7)$$

Разность между соседними уровнями сверхтонкой структуры (СТС) называют постоянной сверхтонкого расщепления (постоянная СТР). Из вышесказанного следует, что эта постоянная определяется выражением

$$a^n = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_F | \Psi \rangle}{\gamma_e \langle \hat{S}_z \rangle \langle \hat{I}_z \rangle}. \quad (7.8)$$

Для системы, состоящей из одного электрона и единственного ядра, как, например, для  $1s$ -электрона в атоме водорода, выражение (7.8) принимает вид

$$a^n = \frac{8\pi\hbar}{3} \gamma_n |s(0)|^2, \quad (7.9)$$

где  $s(0)$  — электронная плотность  $1s$ -электрона у протона в точке  $r = 0$ . В случае атома водорода подстановка в (7.9) численных значений констант приводит к значению  $a^n = 507$  Гц. Экспериментально наблюдаемое расщепление в газообразной

фазе составляет 506,8 Гс [4]. Следовательно, сверхтонкое расщепление в спектре атома водорода почти полностью обусловлено механизмом ферми-взаимодействия.

*б. Анизотропное диполь-дипольное сверхтонкое взаимодействие.* Этот механизм соответствует классической связи между двумя магнитными моментами  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , энергия взаимодействия которых равна

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\mu_1 r_{12})(\mu_2 r_{12})}{r_{12}^5}, \quad (7.10)$$

где  $r_{12}$  — расстояние между центрами магнитных моментов. Оператор анизотропного диполь-дипольного сверхтонкого взаимодействия между электронами и ядрами имеет вид

$$\hat{H}_{dd} = \gamma_e \gamma_n \left[ \frac{\hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{S}}}{r^3} - \frac{3(\hat{\mathbf{I}}\mathbf{r})(\hat{\mathbf{S}}\mathbf{r})}{r^5} \right], \quad (7.11)$$

где  $\hat{\mathbf{S}}$  и  $\hat{\mathbf{I}}$  — операторы спина электронов и ядер,  $\gamma_e$  и  $\gamma_n$  — гиромагнитные отношения для электрона и ядра,  $\mathbf{r}$  — расстояние электрона от ядра.

Выражение (7.11) часто записывают в скалярной форме, вводя угол  $\phi$  между направлениями моментов электрона и ядра:

$$\hat{H}_{dd} = \gamma_e \gamma_n \frac{1 - 3 \cos^2 \phi}{r^3} \hat{\mathbf{I}}\hat{\mathbf{S}}. \quad (7.12)$$

В газах и жидкостях анизотропное диполь-дипольное взаимодействие усредняется до нуля [3], поскольку угол  $\phi$  имеет случайные значения. Поэтому анизотропное сверхтонкое расщепление наблюдают только в твердой фазе. Угловую зависимость (7.12) можно проверить экспериментально, изучая спектры ЭСР радикалов или парамагнитных ионов в монокристаллах при различных ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к оси симметрии кристалла [2].

### Спиновая плотность

Под термином «строение радикала» в квантовой химии прежде всего необходимо понимать распределение плотности вероятности неспаренного электрона по всей молекуле или фрагменту. Если электрон неспарен, в его волновой функции следует учитывать спиновую компоненту. Иными словами, царяду с определением вероятности нахождения электрона в данном месте молекулы, следует также рассматривать вероятность реализации соответствующего спинового состояния. Обозначим через  $\psi$  волновую функцию неспаренного электрона. Тогда плотность вероятности нахождения электрона у ядра с координатой  $r_0$  равна  $|\psi(r_0)|^2$ . В этом положении электрон может иметь спин  $\alpha$  или  $\beta$ . Плотность вероятности нахождения неспаренного

электрона в данном месте и в данном спиновом состоянии называют спиновой плотностью. Следовательно, изучение строения радикала сводится к определению спиновой плотности на его ядрах. Из спектров ЭСР можно получить значения постоянных сверхтонкого взаимодействия. Значения спиновых плотностей рассчитывают при помощи квантовомеханических методов. Для этого удобно ввести оператор спиновой плотности [3]

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}_n) = 2 \sum_i \hat{S}_{iz} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n), \quad (7.13)$$

где  $\hat{S}_{iz}$  — компонента оператора спина электрона, направленная вдоль внешнего магнитного поля,  $\mathbf{r}_n$  — радиус-вектор ядра, на котором рассматривают спиновую плотность,  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го электрона.

Спиновая плотность представляет среднее значение оператора спиновой плотности:

$$\rho(\mathbf{r}_n) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}_n) \rangle_{av} = \frac{\langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}_n) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (7.14)$$

Если, например  $\Psi(\mathbf{r})$  — координатная часть спин-орбитали неспаренного электрона, находящегося в спиновом состоянии  $\alpha$ , то

$$\rho(\mathbf{r}_n) = 2 \langle \Psi(\mathbf{r}) | \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}) \rangle (\alpha | \hat{S}_z | \alpha) = |\Psi(\mathbf{r}_n)|^2. \quad (7.15)$$

Спиновую плотность в состоянии  $\alpha$  называют положительной, а в состоянии  $\beta$  — отрицательной. Как следует из данных метода ЭСР, неспаренный электрон может оказаться в разных спиновых состояниях. Это объясняют знаком спиновых плотностей.

С учетом (7.13) оператор ферми-взаимодействия принимает вид

$$\hat{H}_F = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n I_z \hat{\rho}(\mathbf{r}_n), \quad (7.16)$$

где  $I_z$  — компонента оператора спина ядра, направленная вдоль внешнего магнитного поля,  $\gamma_e$ ,  $\gamma_n$  — гиромагнитные отношения для электрона и ядра.

Постоянную сверхтонкого расщепления обычно выражают через спиновую плотность при помощи соотношения Мак-Коннела [5]

$$\alpha^n = Q^n \rho_n, \quad (7.17)$$

где  $Q^n$  — фактор, зависящий от структуры радикала

### Теория валентных связей ■ строение свободных радикалов

Электронные состояния молекул в теории валентных связей (теории ВС) приближенно описывают при помощи двухэлектронных волновых функций ковалентной связи Гайтлера — Лондона, т. е. функций вида (6.50) (см. гл. 6). Этот подход можно

непосредственно применить к свободным радикалам. Если волновые функции ВС радикала известны, нетрудно вычислить энергию сверхтонкого взаимодействия как среднее значение оператора  $H_B$ .

Корректность приближения ВС для описания строения радикалов можно проверить экспериментально.

В качестве примера, демонстрирующего применение метода ВС, рассмотрим фрагмент  $\text{C}\ddot{\text{H}}$  — молекулах алифатических или ароматических углеводородов. Как указывалось в гл. 6,

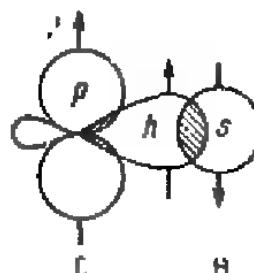


Рис. 7.1. Электронные орбитали фрагмента  $\text{C}\ddot{\text{H}}$

атом углерода этого фрагмента находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии, причем соответствующие волновые функции имеют вид (6.52). Поэтому при построении волновой функции фрагмента  $\text{C}\ddot{\text{H}}$  следует учесть  $p_z$ -орбиталь ( $p$ ) и  $sp^2$ -гибридную орбиталь ( $h$ ) атома углерода, а также  $1s$ -орбиталь ( $s$ ) атома водорода. На каждой из этих атомных орбиталей находится один электрон (рис. 7.1). Волновые функции валентных связей фрагмента должны описывать одну ковалентную связь С—Н и один неспаренный электрон. Согласно Мак-Коннелу [5], орбита́ль ВС этого фрагмента строится в виде

$$\Psi = \Psi_1 - \lambda \Psi_2, \quad (7.18)$$

где

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ph\bar{s}| - |\bar{p}hs|),$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (|ph\bar{s}| + |\bar{p}hs| - 2|\bar{p}hs|).$$

Отдельные компоненты  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  представляют слайтеровские определители, построенные из атомных орбиталей  $p$ ,  $h$  и  $s$  [см. выражения (4.35) и (4.36)]. Коэффициент  $\lambda$  характеризует примесь возбужденного состояния  $\Psi_2$  к основному  $\Psi_1$ , обусловленную

Кулоновские интегралы межэлектронного отталкивания принимают равными:  
для *p*-орбиталей индивидуального атома углерода

$$\mathcal{J}_{CC} = 11,0 \text{ эВ};$$

для *p*-орбиталей соседних атомов углерода

$$\mathcal{J}_{CC} = 7,1 \text{ эВ} \quad (\text{при валентных углах } 120^\circ \text{ между связями C—C и длине связи C—C } 1,40 \text{ \AA}).$$

Используя для описания  $\sigma$ — $\pi$ -взаимодействия в рамках этого подхода разные полуэмпирические приближения, можно получить соотношения между спиновой плотностью ароматических свободных радикалов и постоянной сверхтонкого расщепления, аналогичные формуле Мак-Коннела [9].

Колпа и Болтон [10] развили теорию Мак-Коннела, учитывая плотность спаренных  $\pi$ -электронов. Формула Колпа и Болтона имеет вид

$$a_i = Q p_i + K (1 - p_i^{\pi}) p_i, \quad (7.41)$$

где  $Q$  и  $K$  — постоянные,  $p$  — спиновая плотность,  $p_i^{\pi}$  — плотность спаренных  $\pi$ -электронов на ядре  $i$ . Другое соотношение получили Гиакометти, Нордио и Паван [11], рассматривая влияние ближайшего окружения на сверхтонкое взаимодействие с данным ядром.

В последнее время в квантовой химии органических молекул широко используют вариант приближенного метода ЧПДП (промежуточное пренебрежение дифференциальным перекрыванием)\*, развитый Поллом, Бевериджем и Добошом [12]. В этом методе, вытекающем из метода Хартри — Фока, пренебрегают многоцентровыми обменными интегралами [см. выражение (7.38)], оставляя только одноцентровые. Соотношение между постоянной расщепления и спиновой плотностью, полученное в рамках приближения ЧПДП, имеет вид:

$$a = K_i p_{rs}, \quad (7.42)$$

где  $K_i$  — параметр, зависящий от типа ядра (например, для протона  $K_H = 539,86 \text{ Гс}$ ), и  $p_{rs}$  — элемент матрицы спиновых плотностей:

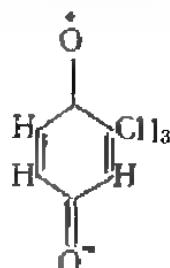
$$p_{rs} = p_{rs} - Q_{rs}.$$

\*). В литературе на английском языке: INDO — Intermediate Neglect of Differential Overlap. — Прим. перев.

Величины  $P_{rs}$  ■  $Q_{rs}$  являются элементами матриц зарядов и порядков связей соответственно для спина  $\alpha$  и  $\beta$  [см. выражение (7.37)].

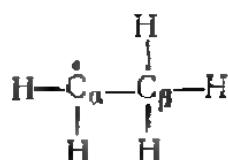


Как следует из анализа спектров ЭСР, в алифатических радикалах неспаренный электрон делокализован по крайней мере на 6—8  $\sigma$ -связях. Аналогичные эксперименты показывают, что и в ароматических системах область локализации неспаренного электрона не ограничена только  $\sigma$ -остовом, тем самым подтверждая выводы простой теории валентных связей. Например, в радикале 2-метилбензосемихиона взаимодействие неспаренного электрона с протонами кольца почти такое же, как и с ме-



тильными протонами. То есть остат из  $\sigma$ -связей  $C-C$  не изолирует неспаренный электрон от метильных протонов. Такую сверхделокализацию, предсказываемую ■ теориях валентных связей и молекулярных орбиталей, называют сверхсопряжением (гиперконъюгацией).

Рассмотрим ■ качестве примера этильный радикал



Электроны  $\alpha$ -углеродного атома, образующие связи с протонами, находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации; неспаренный электрон этого атома ■ первом приближении локализован на  $p_z$ -орбитали. Можно допустить, что  $\beta$ -углерод находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Однако в таком случае возникают трудности в объяснении большого вклада метильных протонов в наблюдаемое сверхтонкое расщепление:  $\delta(\text{CH}_3)$  22,38 Гц;  $\delta(\text{CH}_2)$  26,87 Гц [13]. Поэтому предполагают, что атом углерода метильной группы находится в состоянии  $sp$ -гибридизации и, следовательно, имеет две  $sp$ -гибридные орбитали ( $h_1$  и  $h_2$ , рис. 7.2) и две  $p$ -орбитали ( $p_y$  и  $p_z$ ) (см. гл. 6). Электроны атомов водорода метильной группы нельзя рассматривать по

отдельности; из соответствующих атомных функций комбинируют следующие молекулярные орбитали [14]:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \frac{s_1 + s_2 + s_3}{(3 + 6\mathcal{P})^{1/2}}, \\ \Phi_2 &= \frac{2s_1 - s_2 - s_3}{(6 - 6\mathcal{P})^{1/2}}, \\ \Phi_3 &= \frac{s_2 - s_3}{(2 - 2\mathcal{P})^{1/2}},\end{aligned}\quad (7.43)$$

где  $s_1$ ,  $s_2$  и  $s_3$  — АО водорода,  $\mathcal{P}$  — интеграл перекрывания, равный

$$\mathcal{P} = \langle s_i | s_j \rangle, \quad i \neq j.$$

Распределение электронной плотности, отвечающее групповым орбиталям (7.43), показано на рис. 7.3. Из этого рисунка видно,

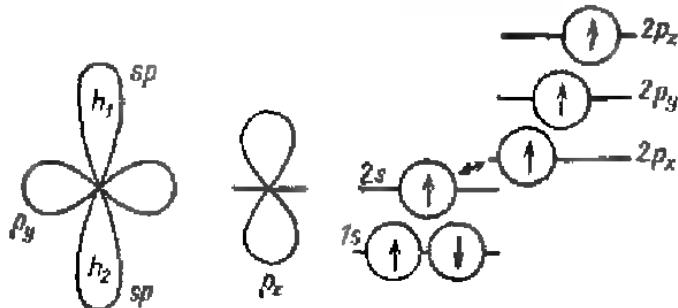


Рис. 7.2. Гибридизация атома углерода в метильной группе.

что орбиталь  $\Phi_1$  имеет  $\sigma$ -характер, а орбитали  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$  —  $\pi$ -характер. Электрон орбитали  $\Phi_1$  образует связь  $\sigma$ -типа в комбинации с электроном  $sp$  гибридной орбитали углерода. Электроны двух

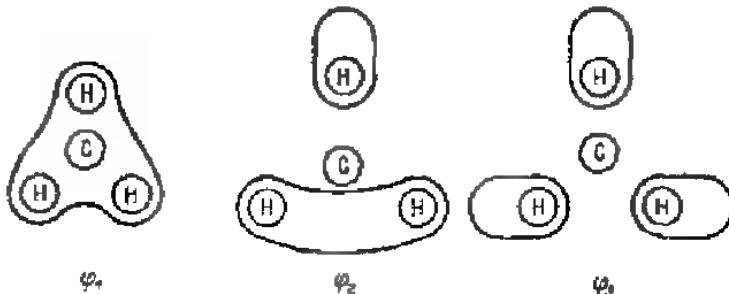


Рис. 7.3. Орбитали метильной группы.

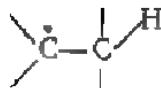
других орбиталей комбинируются с  $p$ -электронами двух атомов углерода с образованием двух связей  $\pi$ -типа. Оставшийся электрон  $sp$ -гибридной орбитали образует  $\sigma$ -связь, спариваясь с соответствующим электроном другого атома углерода.

При помощи представления о групповых орбиталах метильной группы можно объяснить механизм взаимодействия неспаренного электрона, занимающего  $p_z$ -орбиталь  $sp^2$ -гибридного атома углерода, с метильными протонами. Поскольку метильная группа свободно вращается вокруг связи С—С, все конфигурации вносят одинаковый вклад в ферми-взаимодействие. Поэтому энергия ферми-взаимодействия равна

$$E_F = \frac{8\pi\hbar}{3} \nu_e \nu_n \{ \langle \Phi_2 | \delta(r_H - r) | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_3 | \delta(r_H - r) | \Phi_3 \rangle \}. \quad (7.44)$$

Эти рассуждения объясняют, почему расщепление, обусловленное  $\alpha$ -протонами, меньше расщепления, обусловленного  $\beta$ -протонами.

Из концепции сверасопряжения следует, что для  $\beta$ -протонов фрагмента



расщепление должно зависеть от угла  $\theta$  между связями С—Н и С—С. По геометрическим соображениям это расщепление должно быть пропорциональным  $\cos^2 \theta$ . Таким образом, для фрагмента ССН соотношение Мак-Коннела принимает вид [15]

$$a_{\beta}^H = Q_{CCN}^H \rho(\alpha) \cos^2 \theta, \quad (7.45)$$

где  $Q_{CCN}^H = 54$  Гс,  $\rho(\alpha)$  — спиновая плотность у  $\alpha$ -протона. Из-за вращения метильной группы двугранный угол  $\theta$  усредняется:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{av} = \frac{1}{2\pi} \int \cos^2 \theta d\theta = \frac{1}{2}.$$

Следовательно, если  $\rho(\alpha) = 1$ , величина расщепления должна равняться 27 Гс. Экспериментальное значение расщепления для метильных протонов радикала этила составляет 26,87 Гс [15] и очень хорошо согласуется с теоретическим. Спектр ЭСР этильных радикалов обсуждается в разд. 7.3.

Рассмотренные выше основные приближенные теоретические подходы были значительно уточнены после сопоставления результатов квантовохимических расчетов с данными, полученными из спектров ЭСР. Метод ЭСР оказывается особенно хорошим экспериментальным критерием правильности теоретических предположений, так как позволяет непосредственно измерять электронные (спиновые) плотности.

Например, простой метод Хюккеля не объясняет отрицательные спиновые плотности. Мак-Лечлан [16] усовершенствовал метод Хюккеля с учетом обмынного взаимодействия неспаренного электрона с паренными электронами связей, которое было

от друга, так что их спиновые плотности перекрываются, наблюдается сильное обменное взаимодействие, которое изменяет

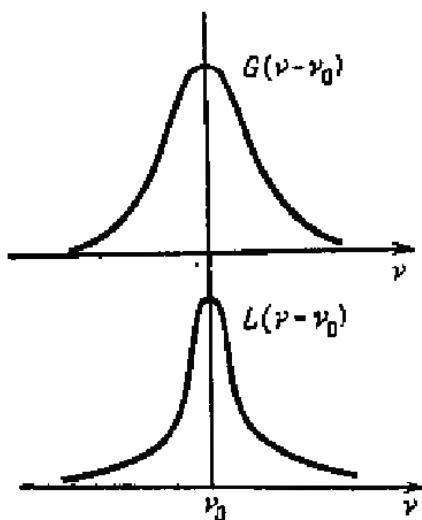


Рис. 7.7. Гауссона (вверху) и лоренцева (внизу) формы линий в спектре ЭСР.

гауссову форму соответствующей линии на лоренцеву (рис. 7.7). Амплитуда лоренцевой линии определяется выражением

$$L(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{T_2^e}{1 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 (T_2^e)^2}. \quad (7.56)$$

Оператор обменного взаимодействия имеет вид

$$\hat{H}_{\text{ex}} = - \sum_{i,j} \mathcal{K}_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (7.57)$$

где

$$\mathcal{K}_{ij} = \left\langle \Psi_i(\mathbf{r}_i) \Psi_j(\mathbf{r}_j) \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \Psi_j(\mathbf{r}_i) \Psi_i(\mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (7.58)$$

является электронным обменным интегралом для орбиталей  $\Psi_i$  и  $\Psi_j$ .

По механизму обменного взаимодействия происходит уширение линий спектров стабильных радикалов в конденсированной фазе, таких, как дифенилпикрилгидразил (ДФПГ), и спектров парамагнитных ионов. Радикалы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов реакции, обычно присутствуют в довольно малых концентрациях. Поэтому в этом случае не возникает значительного перекрывания спиновых плотностей.

*г. Негомогенное уширение.* Неоднородности локального магнитного поля, действующего на неспаренный электрон, — наиболее важная причина уширения линий в спектре ЭСР. Эти неоднородности могут быть связаны с неоднородностью внешнего магнитного поля  $\mathcal{H}_0$  или с неполным усреднением анизот-

тропного сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -тензора. Указанные источники уширения линий всегда существенны для твердого состояния, поэтому и разрешение спектра в этом случае обычно не выше нескольких гаусс. Большинство из рассмотренных источников уширения можно исключить, исследуя спектры ЭСР монокристаллов при соответствующей ориентации. При помощи такой методики можно также определить компоненты  $g$ -тензора и постоянные анизотропного взаимодействия. Однако на практике редко удается получить достаточно большие монокристаллы радикалов. Обычно радикалы захватывают в органических стеклах, локальные структуры которых могут приводить к значительным неоднородностям локального поля. Усреднение неоднородностей является неполным даже в жидкостях, поскольку, как известно, они характеризуются ближним порядком.

## 7.2. ПРАКТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕКТРОВ ЭСР СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Электронный спиральный резонанс, принципы которого рассматривались в гл. 3, можно применять для исследования свободных радикалов, полученных различными способами — газообразной, жидкой и твердой фазах. Первоначально казалось, что метод ЭСР пригоден лишь для обнаружения стабильных радикалов в растворе или радикалов, захваченных при низких температурах в твердых матрицах. В последнее время разработаны некоторые экспериментальные методы, позволяющие исследовать образующиеся в процессе реакции короткоживущие радикалы.

### Метод струи

Очень простой и эффективный метод изучения спектров ЭСР промежуточных радикалов — растворе разработали Диксон и Норман [19]. Этим методом, который получил название метода струи, Фишер [20] исследовал различные радикальные системы. Согласно идеи, предложенной Диксоном и Норманом, растворы реагентов смешивают непосредственно перед резонатором ЭСР-спектрометра и — виде струи пропускают через резонатор со скоростью, превышающей время жизни образующихся по реакции промежуточных радикалов. Принципиальная схема такого прибора изображена на рис. 7.8. Данный метод позволяет поддерживать в резонаторе постоянную концентрацию промежуточных радикалов, которая оказывается достаточно большой для получения спектра ЭСР. Обычно скорость потока составляет  $5 \text{ см}^3/\text{с}$ , что позволяет обнаруживать радикалы с временем жизни более  $\sim 10 \text{ мс}$ .

Тот же принцип можно использовать для обнаружения радикалов в газах. В этом случае атомизацию газообразных реагентов непосредственно перед их поступлением в резонатор можно осуществлять при помощи радиочастотного разряда. Таким методом были изучены многие газообразные радикалы [21]. Для исследования радикалов в газовой фазе Рэдфорд [22] разработал специальный метод, получивший название *электронного спинового резонанса электрических диполей*. Этим методом изучают электрические дипольные переходы между А-уровнями, которые

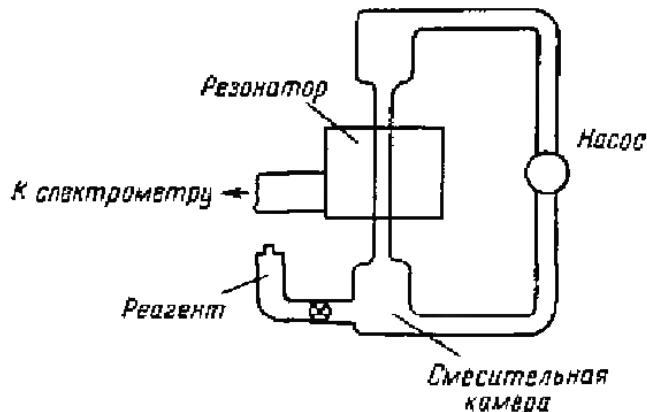


Рис. 7.8. Схема установки для изучения методом струи короткоживущих радикалов в растворе [19].

образованы при взаимодействии электронных и вращательных состояний молекулы и расщеплены вследствие сверхтонкого взаимодействия (см. гл. 6). Дипольные переходы можно индуцировать при помощи электрического поля, создаваемого в резонаторе ЭСР-спектрометра. Для этого поток газа должен проходить через область, где напряженность электрического поля максимальна.

### Электролиз

Методом ЭСР легко изучать и радикалы, образующиеся при электролизе, который проводят в резонаторе спектрометра [23]. Если внутрь резонатора поместить анод или катод, можно наблюдать спектры анионов или катионов, образующихся вблизи электрода. Таким способом удается получить спектры ЭСР хорошего разрешения короткоживущих анион- и катион-радикалов.

### Импульсный фотолиз

Образованные в процессе фотолиза радикалы можно также изучать *in situ*. Для этого исследуемый образец помещают в кварцевый сосуд Дьюара и освещают мощным ультрафиолетовым источником излучения. Одновременно регистрируют спектр

ЭСР. Таким методом можно также исследовать кинетику исчезновения радикалов после выключения источника. Схема прибора для обнаружения короткоживущих промежуточных радикалов, получаемых методом импульсного фотолиза, показана на рис. 7.9. Вспышкой здесь служит мощная ксеноновая лампа (50 Дж), которая работает в периодическом режиме с интервалами 1,5 с и продолжительностью 100 мкс. Образующиеся радикалы детектируют высокочувствительным ЭСР-спектрометром, выход которого подсоединен к многоканальному анализатору, приводимому в действие импульсами вспышки. Затворы

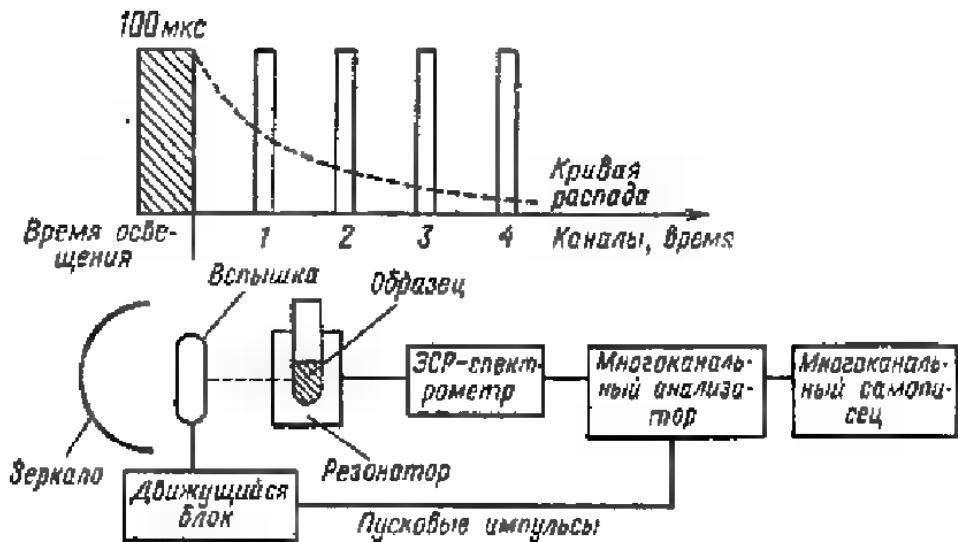


Рис. 7.9. Схема установки для исследования методом ЭСР свободных радикалов, получаемых при импульсном фотолизе [24].

каждого из каналов анализатора открываются в разные моменты времени после вспышки и остаются открытыми в течение 1 мкс. Записывая соответствующий спектр ЭСР на многоканальном самописце, можно полностью исследовать кинетику образования короткоживущих радикалов. Данную методику также применяют для изучения парамагнитных молекул в возбужденном триплетном состоянии.

### Действие излучения высокой энергии

Спектры радикалов, образующихся под действием излучения высокой энергии, можно также исследовать *in situ*, однако для этого требуется более сложное оборудование. Такие эксперименты проводились Воеводским [25], использовавшим пучок электронов с энергией 200 кэВ, и Фессенденом и Шуллером [13], которые получали электроны энергией 1,5 МэВ на ускорителе Ван-де-Графа. В последнее время в Новосибирске был построен высокочувствительный спектрометр с линейным ускори-

Таблица 7.3

**Влияние типа матрицы на постоянные взаимодействия неспаренного электрона с протонами метильного и этильного радикалов**

Радикал	$a_{\alpha}^H$	$a_{\beta}^H$	Матрица	Температура, K	Литература
$\dot{C}H_3$	23,04		Углеводород	97	99
	23,0		Алкилбромид	77	100
	23,0		Аргон	4,2	101
	23,09		$CH_3I$	4,2	101
	23,24		$H_2$	4,2	101
$CH_3\dot{C}H_2$	22,38	26,87	Углеводород	93	99
	22,5	27,2	Алкилбромид	77	100
	19,9	26,5	Аргон	4,2	102

метильными протонами, как следует из оценки по формуле (7.50) (в пренебрежении членами второго порядка малости), равно

$$N = \left( 2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \right) \left( 2 \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} + 1 \right) = 12.$$

Постоянные взаимодействия с протонами для ряда типичных радикалов  $\dot{C}H-\overset{\bullet}{C}H$  представлены в табл. 7.4. Как видно из приведенных данных, в гомологическом ряду углеводородных

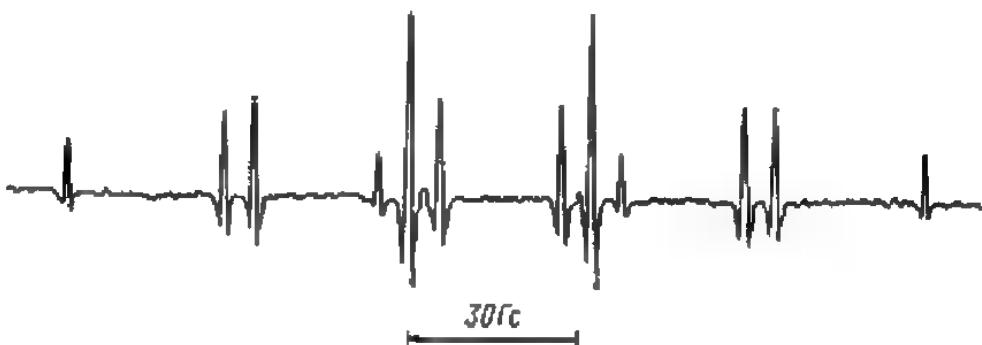
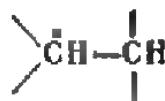


Рис. 7.11. Спектр ЭСР этильных радикалов, полученных при радиолизе жидкого этила [13].

радикалов постоянная взаимодействия с  $\alpha$ -протоном имеет значения в интервале между 21 и 23 Гс, что согласуется с предсказаниями теории. При этом с увеличением длины цепи углеводородного радикала эта постоянная уменьшается, указывая на то, что плотность неспаренного спина «размазывается» по нескольким  $\sigma$ -связям. Неспаренный электрон фактически делокализован по всей цепи углеводорода, но у дальних соседей спиновые

Таблица 7.4

**Влияние ближайшего окружения на постоянную сверхтонкого взаимодействия с протонами в радикалах, содержащих фрагменты**



Соседними атомами являются только атомы углерода [103]

Радикал	$a_{\alpha}$	$a_{\beta}$	$a_{\gamma}$
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	23,04	—	—
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	22,38	26,87	—
$\text{CH}_3\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	22,08	33,2	0,38
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$	21,5	41	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HClI}_3$	21,8	24,5 ( $\text{ClI}_3$ ) 27,9 ( $\text{ClI}_2$ )	~ 0,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$	21,8	28,8	~ 0,5
$\text{ClI}_3(\text{CH}_2)_5\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	21,0	24,8	~ 0,6

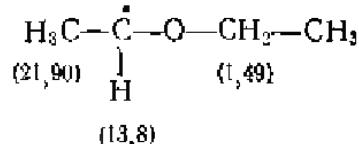
Одним из соседних атомов является атом кислорода [104]

Радикал	$a_{\alpha}$	$a_{\beta}$	$a_{\gamma}$
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOClI}_2\text{CH}_3$	13,9	22,3	1,4 ( $\text{CH}_2$ )
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{CH}_3$	13,8	21,5	1,4 ( $\text{CH}_2$ )
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$	15,0	22,0	—
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$	19,8	24,8	—
$\text{HCOO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	19,6	24,5	2,41 ( $\text{CH}$ )
$\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOCH}_3$	20,73	26,62	1,4 ( $\text{COOCH}_3$ )
$\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$	20,45	27,58	—
$\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OH}$	20,5	20,5	—
$\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$	20,10	28,15	3,53 ( $\text{CN}$ )
$\text{H}_2\text{NCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCN}$	20,45	23,75 24,27 ( $\text{N}$ )	3,25 ( $\text{CN}$ )
$\text{H}_2\text{NNCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OH}$	21,72	21,72 ( $\text{O}$ )	6,13 ( $\text{N}$ )
$\text{H}_2\text{NCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOH}$	21,17	25,03	3,40 ( $\text{N}$ )

плотности сравнительно малы. Метод ЭСР достаточно чувствителен для обнаружения взаимодействия электрона с  $\gamma$ -протонами; как показывают эффекты, обусловленные заместителями, которые удалены на несколько связей дальше, в этом случае степень делокализации неспаренного электрона еще больше.

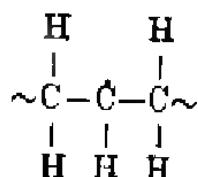
Данные табл. 7.4 демонстрируют также влияние соседних групп, содержащих кислород и азот, на расщепление, обусловленное  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонами фрагмента  $\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}$ . Эти результаты

получены главным образом Фишером [20] и Диксоном и Норманом [19] с использованием метода струи, который обеспечивает высокое разрешение спектров. Только в тех случаях, когда кислород или азот расположены близко от группы  $\text{CH}$ , наблюдаемая постоянная взаимодействия сильно отличается от значения  $a_{\text{CH}}^H \approx 23$  Гс. Если, например, кислород присоединен непосредственно к атому углерода с неспаренным электроном, постоянная взаимодействия с  $\alpha$ -протоном существенно уменьшается. В частности, постоянные взаимодействия для алкокси-радикала имеют следующие значения (Гс) [19]:

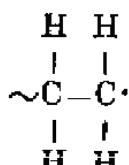


Плотность неспаренного спина в этом радикале локализована в основном на атоме кислорода, взаимодействие с которым не дает вклада в сверхтонкое расщепление.

Радикалы алкильного типа образуются при облучении линейных углеводородных полимеров в условиях низких температур (77 К). Так, воздействуя на молекулы линейного полизтилена излучением высокой энергии или ультрафиолетовым излучением, получают захваченные алкильные полимерные радикалы [32]:



При механической деструкции полимеров можно получить радикалы с неспаренным электроном на конце цепи [33]:



Такие же радикалы обнаруживаются в небольшой концентрации, облучая полимеры ультрафиолетовым излучением при  $-196^{\circ}\text{C}$  [32]. Спектр ЭСР радикала полиэтилена изображен на рис. 7.12. Сверхтонкое расщепление в спектре не очень хорошо разрешено. Расщепление включает анизотропную компоненту, которую можно было бы определить, изучая спектр при определенных ориентациях образца. Постоянные взаимодействия с  $\alpha$ - и  $\beta$ -протонами полимерных радикалов, имеющих неспаренный



Рис. 7.12. Спектр ЭСР радикалов полиэтилена, полученных облучением полимера при  $-196^{\circ}\text{C}$  [32].

электрон на конце цепи, одинаковы:  $a_{\alpha} = a_{\beta} = 30$  Гс. Полное расщепление в спектре таких полимерных радикалов составляет 30 Гс [32].

### Радикалы типа $\mathbf{R}_1 - \dot{\mathbf{C}}\mathbf{F} - \mathbf{R}_2$

Сверхтонкая структура спектра, обусловленная взаимодействием электрона с ядром фтора, имеющим спин  $\frac{1}{2}$ , аналогична расщеплению на протонах. Однако расщепление, наблюдаемое в спектрах фторалкильных радикалов, намного больше, чем в спектрах соответствующих углеводородных радикалов. Постоянны расщепления, найденные из спектров ЭСР некоторых фторалкильных радикалов, приведены в табл. 7.5. Исключительно большое значение постоянной расщепления  $^{13}\text{C}$  в этих

Таблица 7.5

Постоянные сверхтонкого расщепления  
в некоторых фторалкильных радикалах [25]

Радикал	Постоянные расщепления, Гс		
	$a_{\text{H}}$	$a_{\text{F}}$	$a_{\text{C}}$
$\dot{\mathbf{C}}\mathbf{F}_3$	—	142,4	271,6
$\dot{\mathbf{C}}\mathbf{H}\mathbf{F}_2$	22,2	84,2	148,8
$\dot{\mathbf{C}}\mathbf{H}_2\mathbf{F}$	21,1	61,3	54,8

Незаряженные ароматические радикалы могут образовываться в качестве промежуточных продуктов при радиолизе и фотолизе. Синтезировано много долгоживущих незаряженных радикалов; некоторые из них устойчивы в течение нескольких лет.

Ароматические ион-радикалы образуются при одноэлектронном окислении и восстановлении ароматических молекул. Восстановление можно проводить в растворе при помощи щелочных металлов, окисление — серной кислотой.

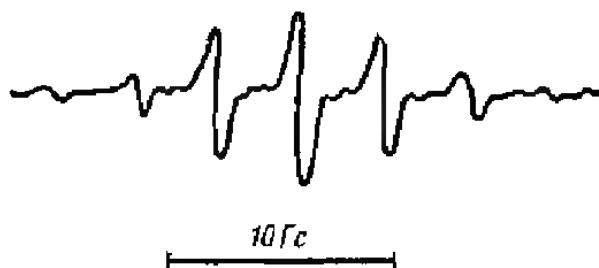
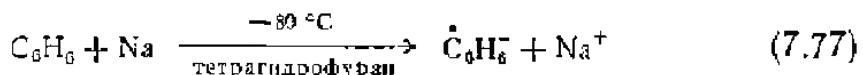


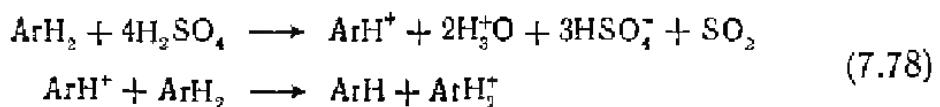
Рис. 7.16. Спектр ЭСР анион-радикала бензола [44].

Типичным восстановительным процессом служит реакция



Образующийся радикал  $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5^-$  можно обнаружить методом ЭСР. Спектр этого радикала приведен на рис. 7.16 и состоит из эквидистантно расположенных линий с соотношением интенсивностей 1:6:15:20:15:6:1 [44]. Такому спектру соответствует одинаковая постоянная взаимодействия со всеми кольцевыми протонами, равная 3,75 Гц. Аналогично можно синтезировать другие ароматические анион-радикалы.

Положительные ион-радикалы можно получить, окисляя ароматические соединения концентрированной серной кислотой по реакции

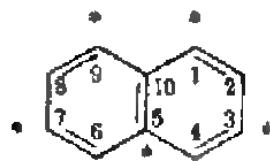


где  $\text{ArH}_2$  — ароматическая молекула.

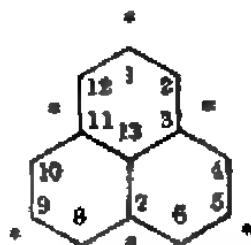
Другой очень эффективный способ образования анион- и катион-радикалов — электролиз. Радикалы (катионы и анионы) получают также при фотолизе и радиолизе.

Для дальнейшего изложения удобно ароматические углеводороды условно подразделить на две группы: альтернантные и неальтернантные — в зависимости от их свойств симметрии,

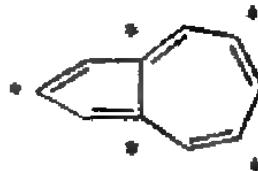
Принадлежность к каждой из этих групп отмечается при помощи звездочки у атомов углерода. Например, в молекуле



нафтилина у каждого помеченного звездочкой атома углерода соседями являются два непомеченных атома, причем число атомов углерода с сопряженными связями четное. Такие системы называют четными альтернантными углеводородами. Альтернантные углеводороды, содержащие нечетное число атомов углерода с сопряженными связями, называют нечетными альтернантными. К нечетным альтернантным углеводородам относится, например, перинафтэн



Если не все отмеченные звездочками атомы имеют помеченных соседей, соответствующий углеводород называют неальтернантным. В качестве примера неальтернантных углеводородов можно привести азулен



Подразделение ароматических углеводородов на альтернантные и неальтернантные очень удобно при квантовохимической интерпретации их свойств, поскольку свойства симметрии молекулы влияют на симметрию молекулярных орбиталей  $\pi$ -электронов.

### Вырожденные и невырожденные состояния радикалов

Согласно общей теореме Яна — Теллера [42], любая полинейная молекула, основное состояние которой вырождено, нестабильна и стремится кискажению конфигурации, чтобы тем самым снять вырождение. У ароматических радикалов с высокой симметрией, таких, как радикалы бензола, тропецил-радикалы  $C_nH_n$ , основное состояние вырождено. Это вырождение,

Выше 0°С значительно возрастает скорость инверсии между двумя конформациями этого радикала, поэтому наблюдаемые постоянные расщепления являются средними для двух форм:



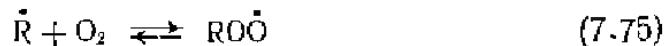
$$\alpha_s = 21,3;$$

$$\bar{\alpha}_s = \frac{\alpha_{\beta_1} + \alpha_{\beta_2}}{2} = 22,35.$$

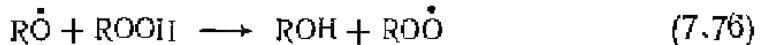
Аксиальные и экваториальные  $\beta$ -протоны в этом случае эквивалентны.

### Окисные и перекисные радикалы

Перекисные радикалы образуются при окислении алкил-радикалов по реакции



или при взаимодействии гидроперекисей с алкокси-радикалами



Неспаренный электрон этих радикалов в основном локализован на атоме кислорода, поэтому в спектрах ЭСР сверхтонкое расщепление не наблюдалось. Спектр ЭСР перекисных радикалов обычно представляет синглет [42]. Из-за сильного спин-орбитального взаимодействия соответствующие значения  $g$ -фактора значительно отличаются от чисто спинового значения. Форма линии в спектрах неупорядоченных матриц возмущена вследствие негомогенного уширения. Типичный спектр, характеризующий образование перекисных радикалов по реакции (7.75), приведен на рис. 7.15. Спектр радикалов  $\dot{R}$ , полученных при облучении в вакууме политетрафторэтилена, состоит из 2-5 линий и не очень хорошо разрешен. Доступ воздуха при комнатной температуре приводит к постепенному исчезновению мультиплетной структуры и появлению асимметричной синглетной линии, отвечающей перекисному цепочечному радикалу  $RO\cdot$  [43].

Аналогичные радикалы образуются также в различных полимерных углеводородах и низкомолекулярных углеводородах вследствие окисления кислородом радикалов алкильного типа.

В спектрах ЭСР соответствующих перекисных радикалов сверхтонкое расщепление не наблюдается; они представляют синглет, обусловленный радикалами  $\text{RO}\ddot{\text{O}}$ . Следовательно, при помощи

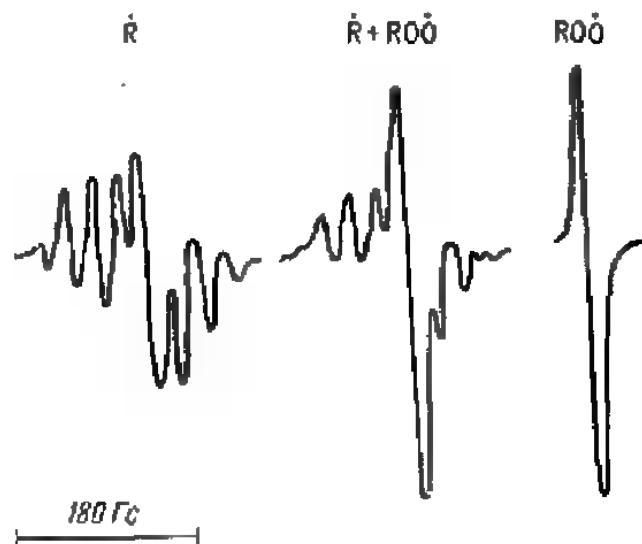


Рис. 7.15. Спектры ЭСР, полученные в процессе окисления фторуглеродных радикалов политетрафторэтилена [43].

спектров ЭСР можно проследить кинетику окисления. Ширина линий в спектре перекисных радикалов в растворе составляет 4—20 Гс.

#### 7.4. АРОМАТИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

Свойства ароматических радикалов очень широко исследовались как экспериментально, так и теоретически. В этих системах неспаренный электрон обычно делокализован по всей молекуле. Так как неспаренный электрон взаимодействует со многими ядрами, спектры ЭСР ароматических радикалов очень сложные. Используемые для интерпретации спектров теоретические подходы базируются на методе молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ), методе валентных связей (ВС) (см. гл. 6) и методе Хартри — Фока, который применил к радикалам Мак-Лечлан [16].

Делокализация электронов и связанная с ней дополнительная стабилизация (разд. 7.5) приводят к тому, что время жизни ароматических радикалов в растворе намного выше, чем алифатических. Известно довольно много стабильных в растворе ароматических радикалов, которые можно легко изучать методом ЭСР. Именно по этой причине было собрано и интерпретировано огромное число спектров ЭСР ароматических радикалов.

Подставляя значения  $\rho_{ik}$  в формулу (7.82), получаем

$$a_2^H = -27,0\rho_2 \pm 6,3 \cdot 0,04, \text{ где } \rho_2 = 0,069,$$

где знак «—» относится к катиону, а знак «+» соответствует аниону. Вычисленные таким образом постоянные расщепления

$$-\frac{\varepsilon - \delta}{\mathcal{K}}$$

$$2,3028 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta - 2,3028 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$4,6180 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta - 4,6180 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$4,3028 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta - 4,3028 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$4,000 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta - 4 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$0,618 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta - 0,618 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$0 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$-0,618 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta + 0,618 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$-1,000 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta + 4 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$-1,3028 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta + 1,3028 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$-1,6180 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta + 1,6180 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

$$-2,3028 \quad \overbrace{\qquad\qquad}^{\delta + 2,3028 \mathcal{K}} \quad \overbrace{\qquad\qquad}$$

*Анион*                            *Катион*

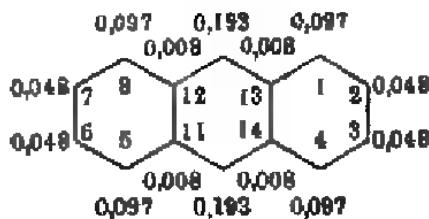
Рис. 7.18. Схема уровней энергии МОХ анион- и катион-радикалов нафталина.

в анионе и катионе (соответственно 1,70 и 2,08) несколько отличаются от экспериментальных (1,87 и 2,06), но это отличие небольшое.

Расчет постоянных расщепления по формуле Колпа — Болтона приводит к значениям 1,82 и 1,96 соответственно для аниона и катиона.

### Антрацен

Зависимость постоянных взаимодействия для ион-радикалов антрацена и высших полициклических углеводородов от заряда ионов аналогична рассмотренной выше. Ниже приведены рассчитанные методом MOX спиновые плотности атомов углерода в радикалах антрацена [52]:



Это распределение соответствует нахождению неспаренного электрона на хюккелевской MO вида [52]

$$\begin{aligned} \psi_8 = -0,3109(\varphi_1 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_8) - 0,2199(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_6 + \varphi_7) - \\ - 0,4397(\varphi_9 - \varphi_{10}) + 0,0911(\varphi_{11} + \varphi_{12} + \varphi_{13} + \varphi_{14}). \quad (7.88) \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \rho_1 = \rho_4 = \rho_5 = \rho_8 = \lambda_1^2 = 0,097, \\ \rho_2 = \rho_3 = \rho_6 = \rho_7 = \lambda_2^2 = 0,048, \\ \rho_9 = \rho_{10} = \lambda_3^2 = 0,193, \\ \rho_{11} = \rho_{12} = \rho_{13} = \rho_{14} = \lambda_{11}^2 = 0,008. \end{aligned}$$

В катион-радикале неспаренный электрон занимает MO

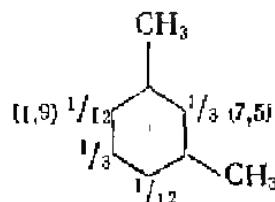
$$\begin{aligned} \psi_7 = -0,3109(\varphi_1 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_8) - 0,2199(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_6 + \varphi_7) + \\ + 0,4397(\varphi_9 + \varphi_{10}) - 0,0911(\varphi_{11} + \varphi_{12} + \varphi_{13} + \varphi_{14}). \quad (7.89) \end{aligned}$$

Коэффициенты в хюккелевских MO  $\psi_7$  и  $\psi_8$  отличаются только знаком, и поэтому распределения спиновой плотности катиона и аниона одинаковы. Однако величины избыточного заряда или избыточной плотности  $\rho_i = \sum \lambda_i \delta_i$  различны. Как и в предыдущих случаях, расчет постоянных взаимодействия по формулам (7.80) и (7.82) приводит к хорошему согласию с экспериментом.

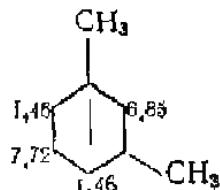
Спектр ЭСР ион-радикалов антрацена довольно сложный. Поскольку антрацен содержит три группы эквивалентных

0,25, а соответствующая постоянная взаимодействия составляет 5,75 Гс, что хорошо согласуется с экспериментальным значением (5,34 Гс) [50].

Если вторая метильная группа занимает *ортого*- или *мета*-положение, неспаренный электрон находится в основном на анти-симметричной MO  $\psi_5$ ; в этих случаях спиновые плотности и постоянные взаимодействия (вычисленные с использованием значения  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = 23$  Гс) следующие:

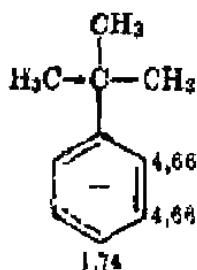


(постоянные взаимодействия указаны в скобках). Экспериментально полученные значения этих постоянных равны [50]:



Таким образом, очень сильное влияние метильной группы обусловлено изменением исходной симметрии молекулы, и поэтому возмущение рассматриваемой  $\pi$ -электронной системы заместителями является столь значительным.

В случае замещения *трет*-бутильной группой постоянные взаимодействия составляют



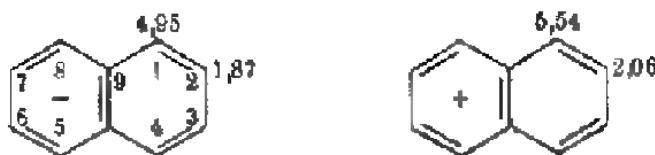
Очевидно, что постоянные сверхтонкого взаимодействия данного ион-радикала ближе к соответствующим значениям для анион-радикала бензола, чем к значениям рассмотренных выше метильных производных. Это указывает на больший вклад орбитали  $\psi_4$  в распределение спиновой плотности.

Таким образом, введение заместителей в радикалы, неспаренные электроны которых находятся на вырожденных молекулярных уровнях, оказывает не только непосредственное, возмущающее, влияние, но и косвенное, через перераспределение

равновесной заселенности вырожденных уровней, т. е. через смешение коэффициентов в МО почти вырожденных уровней [см. выражение (7.85)].

### Ион-радикалы нафталина и высших полициклических соединений

Интерпретация спиновых плотностей радикалов полициклических ароматических четных альтернантных углеводородов не отличается от подхода, использованного для радикалов бензола. В качестве примера рассмотрим несколько подробнее ион нафталина. Схема уровней MOX анион- и катион-радикалов нафталина приведена на рис. 7.18. Из рисунка видно, что уровни энергии радикалов не вырождены. Экспериментальные значения постоянных расщепления равны [51]:



В анион-радикале неспаренный электрон находится на низшем разрыхляющем уровне. Соответствующая хюккелевская MO имеет вид [52]

$$\psi_6 = 0,4253 (\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) - 0,2629 (\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7). \quad (7.86)$$

Спиновые плотности в этом состоянии, представляющие квадраты коэффициентов в MO, равны: 0,81 для атомов углерода в положениях 1, 4, 5, 8 и 0,069 для атомов углерода в положениях 2, 3, 6, 7.

В катион-радикале неспаренный электрон занимает высшую связывающую орбиталь

$$\psi_5 = 0,4253 (\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0,2629 (\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7). \quad (7.87)$$

То есть спиновые плотности катион- и анион-радикалов одинаковы по абсолютной величине, но имеют разные знаки.

Вычислим, например, постоянные взаимодействия с атомом углерода в положении 2 катион- и анион-радикалов нафталина с учетом влияния соседних атомов, воспользовавшись соотношением (7.82).

Согласно выражениям (7.86) и (7.87), избыточная спиновая плотность для этого атома равна

$$\psi - \lambda_4 \rho_1 \lambda_2 + \lambda_2 \lambda_3 = \begin{cases} -0,04 & \text{(в анионе),} \\ +0,04 & \text{(в катионе).} \end{cases}$$

Это приближение основывается на допущении, что низшую энергию имеет состояние  $\Psi_u$ , причем при очень низких температурах сверхтонкое расщепление главным образом обусловлено спиновой плотностью в данном состоянии. С ростом температуры увеличивается вклад спиновой плотности состояния  $\Psi_g$ . Кроме того, предполагается, что вырождение состояний  $\Psi_g$  и  $\Psi_u$

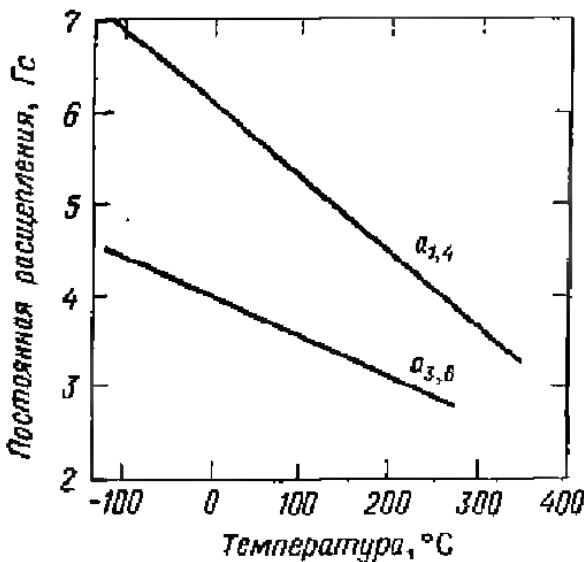


Рис. 7.23. Температурная зависимость константы сверхтонкого расщепления для три-тет-бутилтропонил-радикала.

в основном снимается при введении заместителя, а электронно-колебательное взаимодействие и взаимодействие с растворителем в этом отношении малозэффективны. Вклад, обусловленный взаимодействием радикала с растворителем, в расщепление вырожденного уровня не принимается во внимание, поскольку во многих разных растворителях наблюдаемые величины сверхтонкого расщепления очень близки к значениям, представленным на рис. 7.23. Энергия электронно-колебательного взаимодействия в радикалах типа  $C_nH_n$ , по оценкам, составляет  $\sim 500\text{--}700\text{ см}^{-1}$  [69] и слишком велика.

### Эффекты, обусловленные введением гетероатома

Введение в сопряженную систему гетероатома изменяет в зависимости от величины его электроотрицательности первоначальное распределение  $\pi$ -электронной плотности молекулы (см. гл. 6). Если гетероатом X более электроотрицателен, чем углерод, к которому он присоединяется, происходит смещение электронов  $\pi$ -связи, т. е. ее поляризация. Это так называемый  $\sigma$ -индуктивный эффект. Разница кулоновских интегралов атомов

Х и С приводит к изменению электронной плотности на атоме углерода

$$\delta\rho_C = \alpha_{Cx} \delta\chi_x, \quad (7.92)$$

где  $\alpha_{Cx}$  — взаимная поляризуемость атомов С и Х (см. гл. 6).

Такое влияние гетероатома называют  $\pi$ -индуктивным эффектом. Конечно,  $\sigma$ - и  $\pi$ -индуктивные эффекты действуют одновременно, приводя к изменению кулоновских и обменных интегралов соседних атомов. Индуктивные эффекты учитывают при помощи полуэмпирических параметров  $\delta_X$ ,  $\delta_C$  и  $\delta_{Cx}$ . Модифицированные обобщенный и кулоновский интегралы соответствующих атомов представляют в виде

$$\begin{aligned}\mathcal{I}_C &= \mathcal{I} + \delta_C \mathcal{K}, \\ \mathcal{I}_X &= \mathcal{I} + \delta_X \mathcal{K}, \\ \mathcal{K}_{Cx} &= \delta_{Cx} \mathcal{K}.\end{aligned} \quad (7.93)$$

Значения  $\delta$  для некоторых связей приведены в табл. 7.9. Если с атомом углерода связано большое число гетероатомов  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , то параметр  $\delta$  равен

$$\delta_C = 0,1 \sum_{i=1}^n \delta_{X_i}. \quad (7.94)$$

Таблица 7.9

Параметры, используемые для характеристики индуктивного эффекта в рамках теории MOX [70]

Фрагмент	Атом X	$\delta_X$	Связь	$\delta_{Cx}$
C—N=	N	1	C—N	1,2
C—N—	N	2	C—N	1,2
C=N	N	0,4	C=N	1
C=O	O	2	C=O	1,4
C—O—	O	3,2	C—O	1,4
C—N   O	N	2,2	N—O	1,67
C—N   O	O	1,4	C—N	1,2
C—C'—N	N	1,0	C'—N	2,0
	C'	0,0	C—C'	0,9
C''   C—C'	C'	0,0	C—C'	0,9
	C''	-0,15	C—C''	1,0
C—C'H <sub>3</sub>	H <sub>3</sub>	-0,5	C'—H <sub>3</sub>	2,5
	C	-0,1	C—C'	0,9
C—NH <sub>2</sub>	N	1,7	C—N	0,7

схема энергетических уровней которого изображена на рис. 7.21. Уровни MO расположены несимметрично; здесь отсутствует связывающий уровень, а хюккелевские MO  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$  и  $\Psi_4$ ,  $\Psi_5$  вырождены.

При вычислении рассматриваемой электронной структуры использовалось основное приближение метода MOX, согласно которому кулоновские и обменные интегралы принимаются одинаковыми для всех атомов углерода.

Спектр ЭСР циклопентадиенильного радикала состоит из шести эквидистантно расположенных линий с расщеплением 5,98 Гц, что отвечает равномерно распределенной спиновой плотности. Как и в случае радикалов бензола, неспаренный электрон здесь «размазан» между состояниями с симметричной волновой функцией  $\Psi_2$  и антисимметричной функцией  $\Psi_3$  с результатирующей средней спиновой плотностью, равной  $1/5$ .

### Тропенильные радикалы

Подобно ион-радикалам бензола, основное электронное состояние тропенил-радикала, как следует из расчетов симметричной конфигурации при фиксированных положениях ядер,

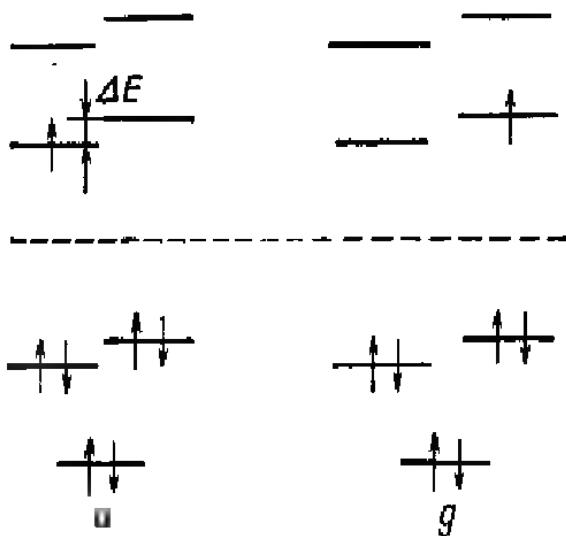


Рис. 7.22. Электронные конфигурации три-терт-бутилтропенил-радикала, соответствующие симметричной (*g*) и антисимметричной (*u*) волновым функциям.

дважды вырождено. Вырождение частично снимается при учете электронно-колебательного взаимодействия и взаимодействий с молекулами растворителя. Введение заместителя может также привести к расщеплению вырожденных уровней. Так, дважды вырожденные уровни незамещенного тропенил радикала в случае алкилзамещенных производных расщеплены примерно на

величину  $\Delta E = 100$  см<sup>-1</sup> главным образом вследствие возмущающего эффекта заместителя.

Рассмотрим несколько подробнее в качестве примера три-трит-бутилтропенил-радикалы. Данные радикалы образуются из соответствующих димеров под действием ультрафиолетового излучения [67].

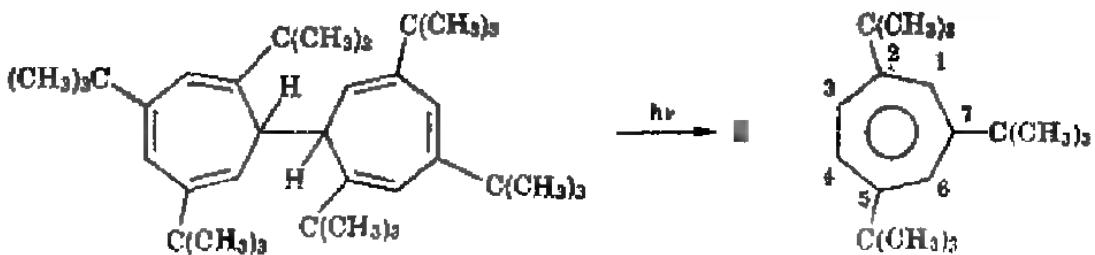


Схема уровней энергии хюккелевских MO радикалов, полученных по этой реакции, показана на рис. 7.22. Одни из двух почти вырожденных  $\pi$ -уровней энергии обозначают, как и в случае ион-радикалов бензола, индексом  $u$ , а другой — индексом  $g$  соответственно антисимметричной и симметричной волновыми функциями. Обе орбитали  $\Psi_{4u}$  и  $\Psi_{5g}$  низшего разрыхляющего уровня заселены неспаренным электроном с вероятностью, определяемой статистикой Больцмана. Поэтому средняя спиновая плотность на  $i$ -м протоне кольца должна зависеть от температуры по закону

$$\rho_i^H(T) = \frac{\rho_i^u + \rho_i^g \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (7.91)$$

где  $\rho_i^u$  и  $\rho_i^g$  — спиновые плотности соответственно в состояниях  $\Psi_{4u}$  и  $\Psi_{5g}$ .

Спектр ЭСР три-трит-бутилтропенил-радикала показывает наличие двух групп эквивалентных протонов: (1,4) и (3,6) [68]. При  $-122^\circ\text{C}$  постоянные взаимодействия с эквивалентными протонами равны  $a_{1,4}^H = 7,09$  Гс;  $a_{3,6}^H = 4,51$  Гс. Расщепление, обусловленное протонами трет-бутильной группы, не разрешено. Постоянны  $a_{1,4}^H$  и  $a_{3,6}^H$  уменьшаются с повышением температуры, как показано на рис. 7.23.

Температурная зависимость постоянных взаимодействия имеет вид, аналогичный соотношению Мак-Коннела:

$$a_i(T) = Q(T) \rho_i^H(T).$$

Параметр  $Q(T)$  можно определить полуэмпирическими методами.

где  $\delta H_0^\ddagger$  — энталпия активации переходного состояния для стандартной реакции с константой скорости  $k_0$ . Величины  $E_a$  и  $E_a^0$  представляют энергию активации рассматриваемой и стандартной реакций. Значения энергии активации можно определить, измеряя температурные зависимости констант скоростей. Однако следует подчеркнуть, что в ряду реакций, имеющих практическое значение, энтропийный член константы скорости не является постоянным. Поэтому и энергия активации, определенные по температурной зависимости констант скоростей, обычно не могут быть сопоставлены. Более того, энтропии реагентов, вообще говоря, могут зависеть от температуры, что приведет к ошибке при измерении энергии активации. Влияние температуры на энтропию реагентов можно наблюдать при изучении кинетики реакций в растворах, когда при определенных температурах происходит изменение структуры. Этот эффект очень существен для процессов в твердой фазе, где изменение структуры резко изменяет константу скорости реакции.

### Экспериментальное изучение кинетики реакций свободных радикалов

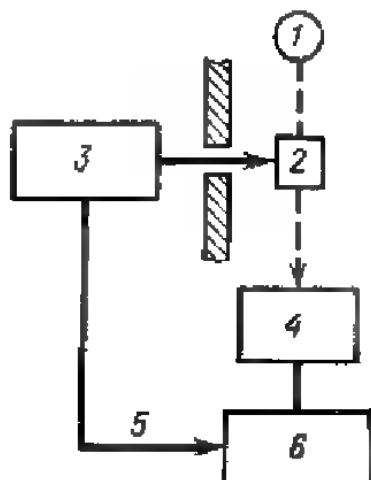
Для экспериментального исследования кинетики реакций свободных радикалов необходимо в течение процесса проводить количественный анализ образующихся в реакции продуктов. Когда продуктами являются свободные радикалы, для этой цели наиболее пригоден метод ЭСР. Определяя по спектрам ЭСР постоянные сверхтонкого расщепления и  $g$  факторы, можно одновременно идентифицировать многие радикалы и постоянно контролировать их концентрацию в течение реакции. Значения констант скоростей радикальных реакций получают, измеряя суммарную интенсивность спектра данного сорта радикалов как функцию времени. Применение в экспериментах небольшой ЭВМ позволяет исследовать кинетику быстрых реакций. Схема соответствующей установки аналогична изображенной на рис. 7.9.

Получающиеся в результате реакции радикалы можно идентифицировать и при помощи метода УФ-спектроскопии. Стандартная методика эксперимента состоит в измерении во времени интенсивности прошедшего УФ-излучения на длине волны, отвечающей полосе поглощения исследуемых радикалов. Очень важным методом изучения реакции свободных радикалов служит импульсный радиодиализ. В этом методе радикалы получают при помощи мощного импульса излучения высокой энергии, создаваемого линейным ускорителем. Продолжительность импульса сокращают, поскольку это возможно (1—5 нс). Кинетику исчезновения радикалов исследуют, регистрируя интенсивность УФ-излучения, проходящего через образец (рис. 7.24).

Как отмечалось в разд. 7.2, радикалы можно идентифицировать в процессе фотолиза и радиолиза методами ЭСР и оптической спектроскопии. Для анализа нерадикальных продуктов реакции можно использовать хроматографию, масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию или ядерный магнитный резонанс.

Рис. 7.24. Схема установки для обнаружения промежуточно образующихся радикалов при импульсном радиолизе.

1 — источник излучения; 2 — ячейка; 3 — импульсный ускоритель; 4 — детектор; 5 — пульсовой импульс; 6 — осциллограф.



Таким образом, для изучения кинетики и превращений свободных радикалов в процессе реакции существуют разнообразные экспериментальные методы. Из анализа полученных кинетических кривых можно определить константы скоростей и соответствующие энергии активации.

### Принцип наименьшего движения

Хотя данный принцип непосредственно не связан с квантовой химией свободных радикалов, но упоминается здесь из-за своего практического значения, а также потому, что способ вычислений и его физический смысл связаны с квантохимическими концепциями.

Принцип наименьшего движения был предложен в 1938 г. Райсом и Теллером [76] и с тех пор успешно применяется при рассмотрении органических реакций определенного типа. Первонаучальная формулировка принципа заключалась в следующем: «Предпочтительны такие элементарные реакции, которые сопровождаются наименьшим изменением конфигурации ядер и электронного строения». При помощи принципа наименьшего движения можно, используя феноценологический подход, достаточно хорошо интерпретировать некоторые типы реакций, не рассматривая детально промежуточные стадии процесса.

Обозначим через  $x_i^r, y_i^r, z_i^r$  координаты атомов молекул реагентов, а через  $x_i^p, y_i^p, z_i^p$  — координаты атомов молекул продуктов. Тогда, согласно данному принципу, необходимо найти

такое преобразование координат атомов молекул реагентов  $(x_i^r, y_i^r, z_i^r) \rightarrow (x_i^p, y_i^p, z_i^p)$ , для которого

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n [(x_i^r - x_i^p)^2 + (y_i^r - y_i^p)^2 + (z_i^r - z_i^p)^2] = \text{минимум}, \quad (7.111)$$

где  $n$  — число атомов, общих для реагентов и продуктов. Поскольку  $\epsilon$  характеризует изменение координат атомов, условие

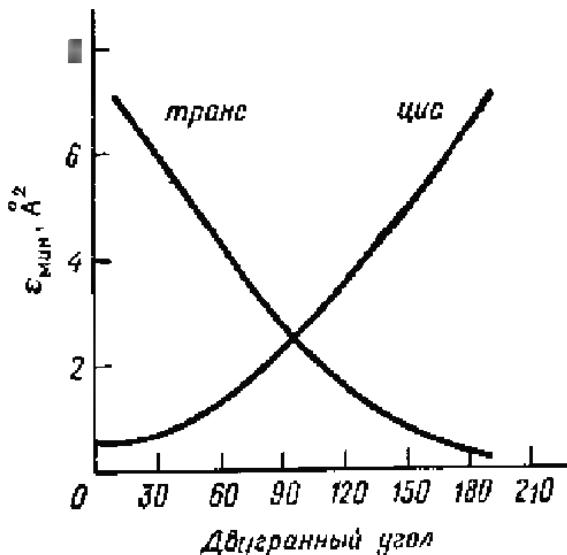
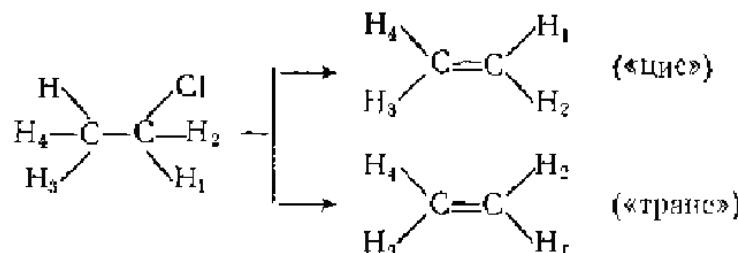


Рис. 7.25. Зависимость значений  $\epsilon_{\text{транс}}$  для хлористого этила, отвечающих принципу наименьшего движения, от величины двугранных углов между атомами Cl и H [77].

$\epsilon$ -минимума означает, что выгодному пути реакции соответствует наименьшее из возможных возмущений конфигураций атомов.

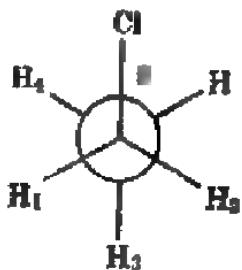
Поиск минимума функции  $\epsilon$  можно проводить, используя ЭВМ, при условии, что известно строение реагентов и продуктов. Минимальные значения  $\epsilon$  рассматриваются как меру реакционной способности. Фактически существует прямая корреляция между энергиями активации и значениями  $\epsilon$  [77].

В качестве конкретного примера обсудим реакцию элиминирования HCl из хлористого этила. Молекула хлористого этила имеет набор вращательных изомеров, поэтому интересно определить их относительную реакционную способность. В результате реакции элиминирования образуются два «стереоизомера»:



Значения  $\epsilon_{\text{транс}}$ , рассчитанные для разных вращательных конформеров хлористого этила по отношению к цис- и транс-изомерам, изображены графически на рис. 7.25.

Из приведенных графиков следует, что образование цис-изомера предпочтительнее, когда двугранный угол  $\Phi$  мал, в то время как образование транс-изомера наиболее вероятно, если угол  $\Phi$  велик [77].



### Общая формулировка квантовохимического метода при рассмотрении кинетики реакций

Квантовохимическое рассмотрение кинетики реакций начинают с характеристики электронного состояния реагентов. При этом предполагают, что обычная реакция между молекулами

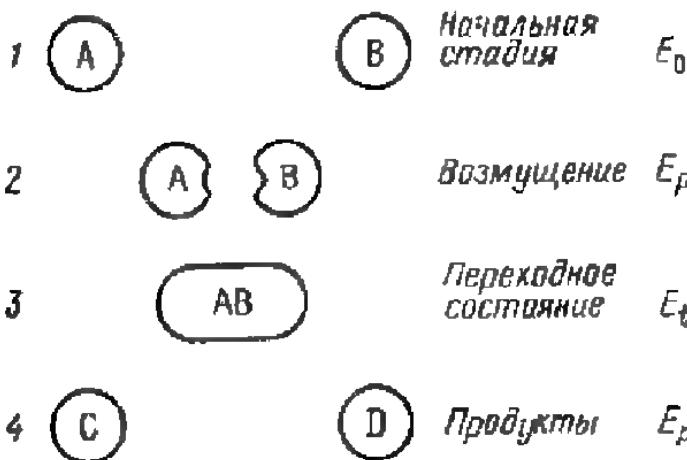


Рис. 7.26. Схема стадий реакции между молекулами А и В.

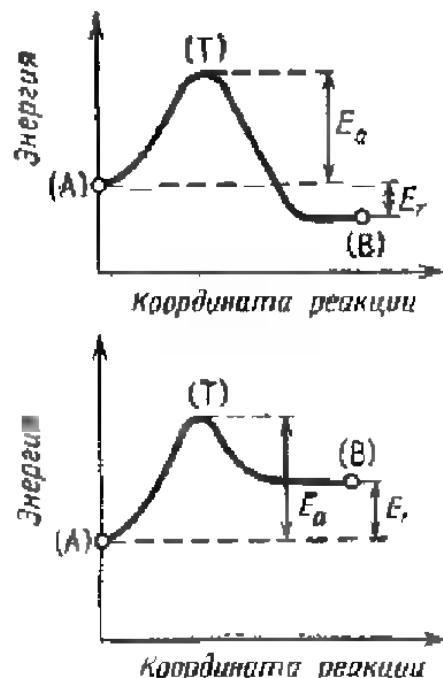
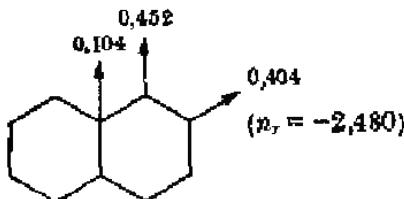


Рис. 7.27. Профили экзотермической (аверху) и эндотермической (внизу) реакций.

или радикалами А и В протекает через основные стадии, схематически изображенные на рис. 7.26. На первой стадии имеется невозмущенная система, состоящая из молекул реагентов. Вторая стадия отвечает взаимному возмущению электронных состояний реагентов при их постепенном сближении (стадия возмущения). На третьей стадии происходит образование переходного комплекса, когда реагирующие частицы объединены. Из

что и наблюдают экспериментально. Результаты расчета энергии локализации согласуются со значениями индексов свободной валентности, приведенными ниже

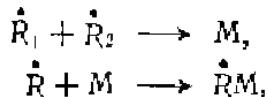
$$(n_r = -2,299)$$



То есть максимальную свободную валентность имеет  $\alpha$ -атом углерода, которому отвечает минимальная энергия локализации (индекс реакционной способности). Индексы реакционной способности, вычисленные по формуле (7.115), даны на диаграмме в скобках.

### Концепция энергии делокализации

В переходных состояниях, постулируемых для реакций рекомбинации радикалов или присоединения радикалов к ароматическим молекулам типа



$\pi$ -электроны не должны быть локализованы на определенных положениях молекул, поскольку рассматриваемые процессы сопровождаются увеличением степени делокализации. Делокализация электронов приводит, как обсуждалось в гл. 6, к дополнительной энергетической стабилизации системы. Соответствующий выигрыш энергии называют энергией делокализации, или энергией резонанса.

Полная энергия реагентов может быть записана в виде

$$E_r = \sum_i E_i^{(r)} + \sum_{ij} E_{ij}^{(r)} + E_d^{(r)}, \quad (7.117)$$

где  $E_i^{(r)}$  — энергия электронов, локализованных на атомах реагентов,  $E_{ij}^{(r)}$  — энергия связи между атомами  $i$  и  $j$  реагентов,  $E_d^{(r)}$  — энергия делокализованных электронов в реагентах. Аналогично можно выразить энергию продуктов:

$$E_p = \sum_i^{(p)} E_i^{(p)} + \sum_{ij}^{(p)} E_{ij}^{(p)} + E_d^{(p)}. \quad (7.118)$$

Тогда разность полных энергий продуктов и реагентов составляет

$$\Delta E = E_p - E_r = \Delta E_i + \Delta E_d. \quad (7.119)$$

где  $\Delta E_l$  — разность энергий локализованных электронов,  $\Delta E_d$  — разность энергий делокализованных электронов.

В предположении, что в ряду однотипных реакций энтропийный член выражения (7.109) остается постоянным, отношение констант скоростей определяется экспоненциальным множителем

$$\frac{k}{k_0} = \exp \left[ -\frac{\Delta E - \Delta E_0}{RT} \right]. \quad (7.120)$$

Приближенно можно считать, что в ряду однотипных процессов состояние локализованных электронов не изменяется, поскольку разрываются и образуются одни и те же связи. В этом приближении относительное изменение констант скоростей связано только с изменением энергии делокализации:

$$\frac{k}{k_0} = \exp \left[ -\frac{\Delta E_d - \Delta E_d^0}{kT} \right], \quad (7.121)$$

где  $\Delta E_d$  называют энергией делокализации активации [88].

В соответствии с выражением (7.121) энергия активации в ряду однотипных реакций с участием радикалов или в общем случае с участием сопряженных систем пропорциональна разности энергий делокализации реагентов и продуктов. Этот вывод обобщил Фукун при рассмотрении обменных взаимодействий между алифатическими и ароматическими системами [89].

### Реакционная способность ион-радикалов

Катион и анион-радикалы — заряженные частицы, поэтому они проявляют себя в реакциях не только как свободные радикалы, но и как электрофильные или нуклеофильные реагенты. В случае электрофильных реакций наиболее важными характеристиками реагентов являются значения  $\pi$ -электронной плотности и поляризуемости (см. гл. 6). Сближение заряженного реагента, не обладающего неспаренным электроном, с молекулой может привести к уменьшению соответствующих кулоновских интегралов, практически не влияя на обменные интегралы. Таким образом, при электрофильной атаке атома  $i$

$$\delta \mathcal{I}_i < 0, \quad \delta \mathcal{K}_{ir} = \delta \mathcal{K}_{is} = 0, \quad (7.122)$$

где  $\delta \mathcal{I}_i$  — изменение кулоновского интеграла,  $\delta \mathcal{K}_{ir}$ ,  $\delta \mathcal{K}_{is}$  — изменения обменных интегралов между атомом  $i$  и соседними атомами  $r$  и  $s$ .

В случае нуклеофильной атаки анионом

$$\delta \mathcal{I}_i > 0, \quad \delta \mathcal{K}_{ir} = \delta \mathcal{K}_{is} = 0. \quad (7.123)$$

Для реакций с участием радикалов

$$\delta \mathcal{I}_i = 0, \quad \delta \mathcal{K}_{ir} = \delta \mathcal{K}_{is} \neq 0. \quad (7.124)$$

Большое значение индексов свободной валентности при рассмотрении реакций радикалов связано с физической природой возмущения молекулы. Приближающийся нейтральный радикал возмущает молекулу по обменному механизму, что приводит к изменению обменного интеграла; кулоновские интегралы при этом не изменяются.

Использованные при построении графиков на рис. 7.28 и 7.30 константы скорости представляют величины, отнесенные на

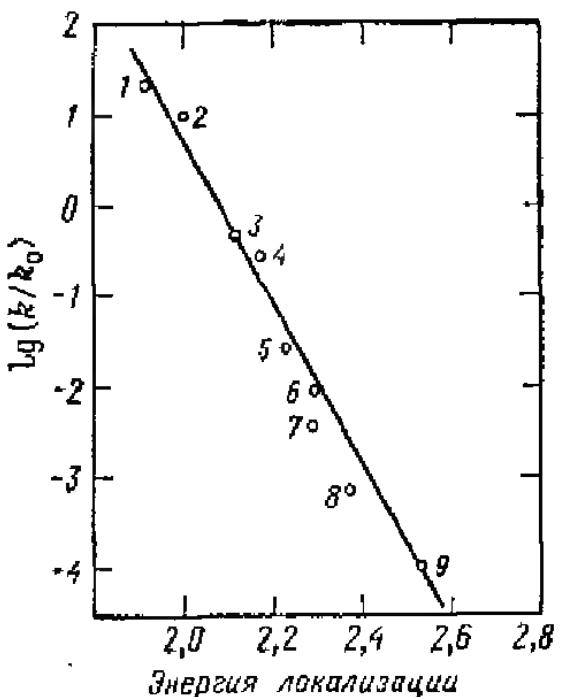
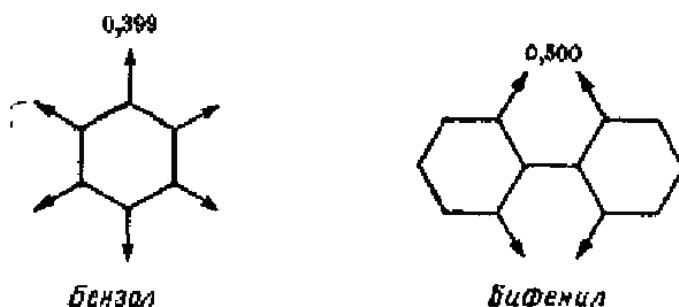
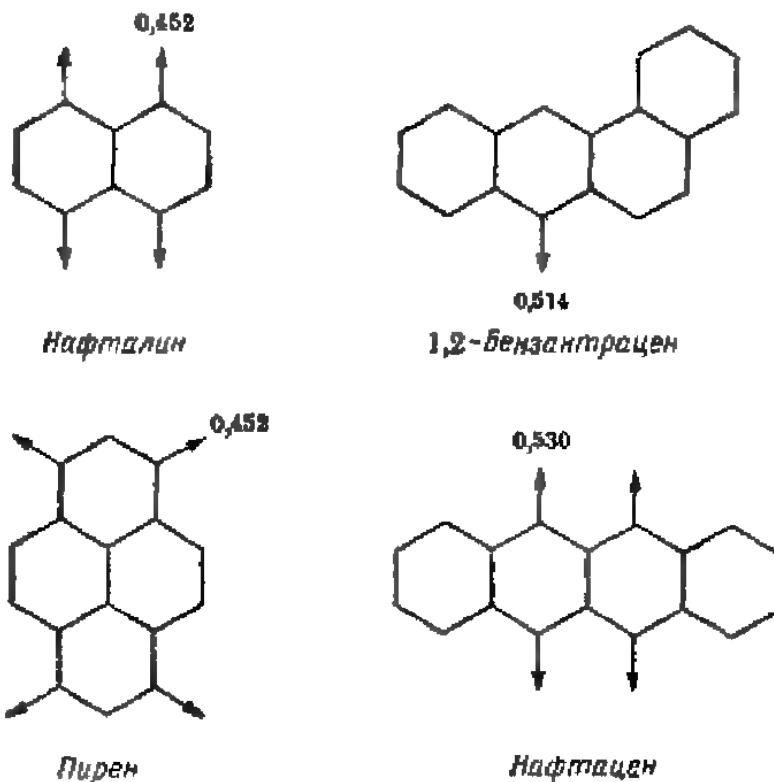


Рис. 7.30. Корреляция между энергией локализации (в единицах  $\mathcal{K}$ ) и относительной константой скорости реакций ароматических углеводородов с радикалом  $\text{CCl}_3$  [85].  
1 — нафтацев; 2 — антрацен; 3 — стильбен;  
4 — пирен; 5 — хризен; 6 — нафталит; 7 — фенантрек; 8 — бифенил; 9 — бензол

один активный центр с максимальной реакционной способностью (с максимальной свободной валентностью). Например, экспериментальное значение константы скорости для бензола в шесть раз больше такой относительной величины, поскольку в молекуле бензола все положения характеризуются одинаковой реакционной способностью.

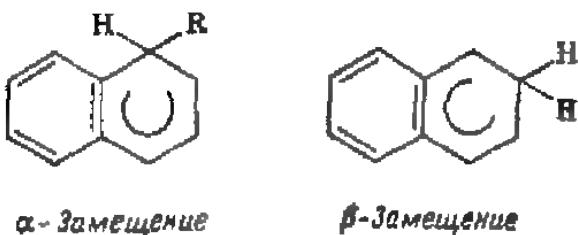
Ниже приведены значения максимальной свободной валентности для некоторых из соединений, для которых построены графики на рис. 7.28 и 7.30 [86].





На этих структурных формулах стрелками отмечены атомы с максимальной свободной валентностью.

Переходные состояния, например, в реакциях замещения с участием нафтилина и радикала R имеют следующую структуру [87]:



Соответствующие энергии локализации можно приближенно рассчитать, используя хюккелевские коэффициенты в несвязывающих МО:

$$E_L(\alpha) = -2(a_{02} + a_{09})\chi = -2,299\chi,$$

$$E_L(\beta) = -2(b_{01} + b_{03})\chi = -2,480\chi,$$

где  $a_{02}$ ,  $a_{09}$  и  $b_{01}$ ,  $b_{03}$  — коэффициенты в несвязывающих МО для атомов углерода в положениях 2, 9 и 1, 3.

Из приведенных оценок видно, что энергия локализации  $\alpha$ -положений меньше, чем в  $\beta$ -положении. Это означает, что реакционная способность  $\alpha$ -атома углерода должна быть выше,

23. Geske D. H., Maki A. H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2671 (1960).
24. Wilmhurst T. M., Bennett T. J., Smith R. C., Proc. Roy. Soc., **A 302**, 305 (1968).
25. Fessenden R. W., Schuler R. H., J. Chem. Phys., **39**, 2147 (1963).
26. Jen C. K., Foner S. N., Cochran E. J., Bowers V. A., Phys. Rev., **112**, 1169 (1958).
27. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
28. Ohnishi S., Sugimoto S., Nitta J., J. Polym. Sci., **A 1**, 605 (1963).
29. Нул. Ч., Техника ЭПР-спектроскопии, «Мир», М., 1970.
30. Ittausser K. H., Brunner H., Jochims J. C., Mol. Phys., **10**, 253 (1966).
31. Ингрем Д., Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961.
32. Yoshida H., Randy B., J. Polym. Sci., **C No 12**, 262 (1966).
33. Бутягин П. Ю., ДАН СССР, **140**, 145 (1961).
34. Schrader D. M., Karplus M., J. Chem. Phys., **40**, 1593 (1964).
35. Fessenden R. W., Schuler R. H., J. Chem. Phys., **43**, 2704 (1965), Rogers M. T., Whiffen D. W., J. Chem. Phys., **40**, 2662 (1964).
36. Rexroad H. N., Gordy W., J. Chem. Phys., **30**, 399 (1959); Лебедев Я. С., Кинетика и катализ, **3**, 615 (1962).
37. Hedvig P., J. Polym. Sci., **A17**, 1145 (1969).
38. Kikuchi O., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1187 (1969).
39. Faber R. J., Markley F. W., Weil J. A., J. Chem. Phys., **46**, 1652 (1957).
40. Hirota N., Weissman S. I., J. Am. Chem. Soc., **82**, 442 (1960).
41. Ogawa S., Fessenden R. W., J. Chem. Phys., **41**, 994 (1964).
42. Ayscough P. B., Electron Spin Resonance, Methuen, London, 1967, p. 348.
43. Цветков Ю. Д., Лебедев Я. С., Воецкий В. В., ВМС, **1**, 1519 (1959); **1**, 1634 (1959).
44. Weissman S. I., Tutte T. R., de Boer E., J. Phys. Chem., **61**, 28 (1957).
45. Bolton J. R., Carrington A., Mol. Phys., **4**, 497 (1961).
46. Bolton J. R., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., **40**, 3307 (1963).
47. Bolton J. R., J. Chem. Phys., **43**, 309 (1965); Scheffler K., Stegmann H. B., Elektronenspinresonanz, Springer, Berlin, 1970, p. 162.
48. Scheffler K., Stegmann H. B., Electronenspinresonanz, Springer, Berlin, 1970, p. 162.
49. McCarter, Winrow G., J. Chem. Phys., **47**, 292 (1967).
50. Tutte T. R., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2839 (1962).
51. Tutte T. R., Ward R. L., Weissman S. I., J. Chem. Phys., **25**, 189 (1956); Howarth O. W., Fraenkel G. K., J. Am. Chem. Soc., **88**, 4515 (1966); Lewis I. C., Singer L. S., J. Chem. Phys., **43**, 2712 (1965).
52. Хигаси К., Баба Х., Рембайи А., Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967, стр. 78.
53. Colpa J. P., Bolton J. R., Mol. Phys., **6**, 273 (1963); Howarth O. W., Fraenkel G. K., J. Am. Chem. Soc., **88**, 5415 (1966).
54. Bolton J. R., Carrington A., McLachlan A. D., Mol. Phys., **5**, 31 (1962).
55. Bachmann D., Z. Phys. Chem., **43**, 198 (1964).
56. Segal B. G., Kaplan M., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., **43**, 4191 (1965); Frisch J. M., Layloff T. P., Adams R. N., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1724 (1965); Möbius K., Z. Naturforsch., **20a**, 1102 (1965).
57. Bolton J. R., J. Chem. Phys., **46**, 408 (1967); Segal B. G., Kaplan M., Fraenkel G. K., J. Chem. Phys., **43**, 4191 (1965).
58. Carrington A., Draaijers F., Symons M. C. R., J. Chem. Soc., 1959, 947; Schneider F., Möbius K., Z. Naturforsch., **18b**, 1111 (1963).
59. Dixon W. T., Norman R. O., J. Chem. Soc., 1964, 4850; Norman R. O., Brillichett R. J., J. Chem. Soc., 1967, B 926.
60. Carrington A., Smith I. C. P., Mol. Phys., **9**, 137 (1965).
61. McConnell H. M., Dearman H. H., J. Chem. Phys., **28**, 51 (1958). Stehling F. C., Bartz K. W., J. Chem. Phys., **34**, 1076 (1961).

62. Gerson F., *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1463 (1966); Sogo P. B., Nakazaki M., Calvin M., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1343 (1957).
63. Gomberg M., *Chem. Ber.*, **33**, 3150 (1900).
64. Jarrett H. S., Sloan G. J., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1783 (1954); Chestnut D., Sloan G., *J. Chem. Phys.*, **33**, 687 (1960).
65. Brovetto P., Ferroni S., *Il Nuovo Cimento*, **5**, 142 (1957); Hyde J. S., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1806 (1965).
66. Adam F. C., Weissman S. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2057 (1958).
67. Ohnishi S., Nitta I., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2848 (1963); Zandstra P. S., *J. Chem. Phys.*, **40**, 612 (1964); Medz R. B., Thesis, University of Washington, Diss. Abstr., **25**, 2766 (1964).
68. Winrow G., Morrel M. L., Hunter F. R., Dauben H. J., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2876 (1968).
69. Silverstone H. J., Wood D. E., McConnell H. M., *J. Chem. Phys.*, **41**, 2311 (1964).
70. Rieger P. H., Fraenkel O. K., *J. Chem. Phys.*, **39**, 609 (1963).
71. Dimroth K., Brendt A., Bar F., Volland R., Schweig A., *Angew. Chem.*, **79**, 69 (1967); Allen B. T., Vanesle W., *Nature*, **204**, 991 (1964); Бучаченко А. Л., Стабильные радикалы, Изд. во АН СССР, М., 1963, стр. 34.
72. Corre F., Odier S., *J. de Chimie Phys.*, No. 10, 1202 (1965).
73. Barton B. L., Fraenkel G. K., *J. Chem. Phys.*, **41**, 1455 (1964).
74. Amdur I., Hammes G. G., *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1966.
75. Глэстон С., Лейдлер К., Эйрик Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948; Эйрик Г., Уолтер Дж., Кимбалл Д., Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
76. Rice F. O., Teller E., *J. Chem. Phys.*, **6**, 489 (1939); **7**, 1 (1939).
77. Tee E. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7144 (1969).
78. Dewar M. J. S., *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford Univ. Press, 1949; Daudel R., *Chimie Pure et Appliquée*, **5**, 335 (1962).
79. Dewar M. J. S., Mole T., Warford E. W. T., *J. Chem. Soc.*, 3581 (1956); Fierens P. J. C., Haasmaert H., Van Rysselberghe T., Martin R. H., *Helv. Chim. Acta*, **38**, 2009 (1955).
80. Szwarc M., *J. Phys. Chem.*, **61**, 40 (1957).
81. Чандзе Н. Н., Молин Ю. И., Бубен Н. Я., Воецодский В. В., *ДАН СССР*, **180**, 1291 (1960).
82. Wheland G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 900 (1942).
83. Dewar M. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3341, 3357 (1952).
84. Dewar M. J. S., in «Chemical Reactivity in Advances of Chemical Physics» (ed. R. Daudel), Interscience, New York, 1965, Vol. VII.
85. Koopman E. C., Farenhorst E., *Trans. Farad. Soc.*, **49**, 58 (1953).
86. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А., Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967.
87. Dewar M. J. S., Longuet-Higgins H. C., *Proc. Roy. Soc. A*, **214**, 482 (1952); McLean C., Van der Waals J. H., Macker E. L., *Mol. Phys.*, **1**, 247 (1958).
88. Dewar M. J. S., *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford Univ. Press, 1949.
89. Nagakura S., Tanaka J., *J. Chem. Phys.*, **22**, 563 (1954).
90. Dewar M. J. S., *J. Chem. Soc.*, **164**, 1441 (1956); Longuet-Higgins H. C., *J. Chem. Phys.*, **18**, 283 (1950).
91. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H., *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952); Fukui K., Yonezawa T., Nagata C., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 423 (1954); Fueno T., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **12**, 303 (1961).
92. Fischer H., *Proc. Roy. Soc. A*, **302**, 321 (1968).
93. Yonezawa T., Itayashi K., Nagata C., Okamura S., Fukui K., *J. Polym. Sci.*, **14**, 312 (1954); **20**, 537 (1956); **26**, 311 (1957).
94. Kawabata N., Tsuruta T., Furukawa Makromol. Chem., **51**, 80 (1962).

где  $\mathcal{P}$  — интеграл перекрывания между молекулярными орбитами систем А и В;

$$v_{ss} = - \left\langle s \left| \frac{Z_B}{r_{1B}} \right| s \right\rangle - \left\langle r \left| \frac{Z_A}{r_{1A}} \right| r \right\rangle,$$

$$P_{ss} = 2 \sum_i^{\text{occ}} C_s^{(i)} C_s^{(i)}.$$

Величины  $C_s^{(i)}$  — коэффициенты в молекулярных орбиталях, построенных в виде линейной комбинации атомных орбиталей; суммирование в  $P_{ss}$  проводится только по занятым энергетическим уровням.

Энергия взаимодействия с переносом заряда  $E_{\text{ehf}}$  характеризует взаимодействие, отвечающее переносу электрона из системы А на молекулярную орбиталь системы В. Это взаимодействие детально исследовал Малликен при рассмотрении молекулярных комплексов с переносом заряда. Обычно взаимодействие данного типа следует учитывать при анализе переходного комплекса, образующегося из двух реагирующих молекул. Энергию взаимодействия с переносом заряда приближенно вычисляют для упрощенной модели, отвечающей взаимодействию лишь отдельных атомных орбиталей реагентов А и В ( $r$  и  $r'$  соответственно):

$$E_{\text{ehf}}^{\text{перенос}} = 2 \sum_i^{\text{перенос}} \frac{C_s^{(i)2} C_r^{(i)2}}{-E_B^{(A-i)} - I_{A_i}^{(B)}} \gamma_{rr'}^{(i)2}, \quad (7.144)$$

$$E_{\text{ehf}}^{\text{occ}} = 2 \sum_i^{\text{occ}} \frac{SC_s^{(i)2} C_s^{(k)2}}{-E_A^{(B-k)} - I_{B_k}^{(A)}} \gamma_{ss'}^{(k)2}. \quad (7.145)$$

Здесь  $I_{A_i}^{(B)}$  — вертикальный потенциал ионизации (при неизменной ядерной конфигурации) реагента А, возмущенного приближающейся молекулой В,  $E_B^{(A-i)}$  — вертикальное электронное сродство системы В, возмущенной реагентом А, у которого с  $i$ -йМО удален один электрон. Входящая в выражения (7.144), (7.145) величина  $\gamma_{ss'}^{(k)}$  определяется выражением

$$\gamma_{ss'}^{(k)} = - \left\langle s \left| \sum_{\beta} \frac{Z_B - N_B}{r_{1B}} \right| s' \right\rangle + \mathcal{P}_{ss'} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{n_{\alpha}^{(k)} (Z_B - N_B)}{R_{\alpha\beta}}, \quad (7.146)$$

где

$$n_{\alpha}^{(k)} = \sum_t \sum_{t'} C_t^{(k)} C_{t'}^{(k)} \mathcal{P}_{tt'},$$

и  $\mathcal{P}_{tt'}$  — интеграл перекрывания между орбиталями  $t$  и  $t'$ .

Из выражения (7.146) следует, что член, соответствующий взаимодействию с переносом заряда, зависит от локального ре-

зультирующего заряда  $Z_B - N_B$  вблизи реакционного центра молекулы В, являющейся акцептором.

В случае системы с нечетным числом электронов, например радикала, энергия взаимодействия с переносом заряда имеет вид

$$E_{\text{cht}} = \sum_i^{\text{сес}} \frac{C_s^{(i)2} C_{e'}^{(k)2}}{-E_{B_0}^{(A-i)} - I_{A_i}^{(B)}} V_{ss'}^2 + \sum_I^{\text{анос}} \frac{C_s^{(j)2} C_{e'}^{(k)2}}{-E_A^{(B-k)} - I_{B_0}^{(A)}} V_{ss'}^{(2)}. \quad (7.147)$$

Задача количественного рассмотрения кинетики радикальных реакций на основе теории МО еще не решена. Кроме трудностей при расчетах существуют проблемы, связанные с определением экспериментальных параметров реакции. В реальных системах, даже в самых простых, параллельно протекает несколько реакций, характеризующихся разными константами скорости. Чтобы различить эти реакции, необходима разработка более совершенных микроаналитических методов определения короткоживущих промежуточных радикалов.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., A 205, 135 (1951).
- 2 Ayscough P. B., Electron Spin Resonance in Chemistry. Methuen, London, 1967.
- 3 Memory J. D., Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters, McGraw-Hill, New York, 1968.
- 4 Beringer R., Heald M. A., Phys. Rev., 96, 1702 (1954).
- 5 McConnell H. M., J. Chem. Phys., 24, 764 (1956).
- 6 Kauplus M., Fraenkel O. K., J. Chem. Phys., 35, 1312 (1961).
- 7 Hückel E., Z. Physik, 70, 204 (1931); Хигаси К., Баба Х., Рембаум А., Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967.
- 8 Amos T., Snyder L. C., J. Chem. Phys., 41, 1773 (1964).
- 9 Amos T., Snyder L. C., J. Chem. Phys., 42, 3760 (1965).
- 10 Colpa J. P., Bolton J. R., Mol. Phys., 6, 273 (1963).
- 11 Giacometti G., Nordio C. L., Pavan M. V., Theor. Chim. Acta, 1, 404 (1963).
- 12 Pople J. A., Beveridge D. L., Dobosh D. A., J. Am. Chem. Soc., 90, 4201 (1968).
- 13 Fessenden R. V., Schuler R. H., J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963).
- 14 Chestnut D. B., J. Chem. Phys., 29, 43 (1958).
- 15 Symons M. C., J. Chem. Soc., 1959, 277.
- 16 McLachlan A. D., Mol. Phys., 3, 233 (1960).
- 17 Mohos B., Tüdös F., всепубликованные данные.
- 18 Пейк Дж., Парамагнитный резонанс, «Мир» М., 1965.
- 19 Dixon W. T., Norman R. O. C., J. Chem. Soc., 1963, 3119; 1964, 2563; 1966, B 849.
- 20 Fischer, H., Z. Naturforsch., 18a, 1142 (1963); 19a, 866 (1964); 20a, 428, 488 (1965).
- 21 Hedwig P., Zentat G., Microwave Study of Chemical Structures and Reactions. Iliffe, London, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.
- 22 Radford H. E., Phys. Rev., 122, 114 (1961).

При изучении рентгенографическим методом дифрактограммы таких кристаллов содержат резкие линии, которые свидетельствуют об упорядоченности дальнего порядка. Эти линии обусловлены молекулами, занимающими положения правильной кристаллической решетки.

Резкие линии накладываются на широкие некогерентные полосы, соответствующие нерегулярно расположенным молекулам. Показано [9], что молекулы органических пластических кристаллов вращаются свободно, как в жидкостях. Физические свойства некоторых органических материалов, которые образуют пластические кристаллы, приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

**Физические характеристики некоторых органических пластических кристаллов**

Соединение	$T_g$	$T_1$	$T_2$	Тип кристаллической решетки	Число элементарных ячеек	Постоянная решетки, Å	Стержневой изгиб, эрг. $Q/T$ , энтр. ед.
$\text{CH}_3$	90,6	20,4	10,2				
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	256,5	140,0	—		8	11,25	
$\text{CCl}_4$	250,2	225,8	—	Гранецентрированная кубическая	4	8,34	
$\text{CBr}_4$	366,7	319,1	—	Кубическая моноклинная	8	11,34	2,4
$\text{Cl}_3\text{CCl}_3$	258	344,6	318,2	Кубическая триклинная	2	7,43	4,3
Циклобутан	182,4	145,7	—	Объемноцентрированная кубическая	2	6,06	
Цикlopентан	179,6	122,4	—	Гексагональная	2	5,83	
Циклогексан	279,8	186,1	—	Гранецентрированная кубическая	4	8,76	
Циклогексанон	242,0	224,8	—	То же	4	8,61	
Циклогексанол	298,3	244,6	265,4		4	8,83	
<i>dl</i> -Камфора	449	350	203,8	Гранецентрированная кубическая	4	10,1	2,8

Существование пластических кристаллов служит подтверждением общего представления о том, что основной формой органических твердых тел является кристаллическая фаза, в которой концентрация дефектов может изменяться в широком интервале. Образование полностью неупорядоченной аморфной фазы возможно лишь в термодинамически неравновесных условиях. Однако даже в таких системах обнаруживается упорядоченная структура ближнего порядка.

## Фазовые переходы в органических твердых телах

В результате существования различных кристаллических и квазикристаллических (упорядоченных на малых расстояниях) структур в органических твердых телах при определенных температурах должны происходить структурные изменения. Их называют переходами между твердыми фазами и наблюдают практически во всех твердых органических системах [10]. Наряду с реорганизацией структуры возможны переходы другого типа — замораживание и исчезновение определенных видов молекулярного движения. Замораживание движения всей молекулы или ее части не обязательно сопровождается изменением структуры. Известно, например, что метильные группы свободно вращаются в кристаллах даже при очень низких температурах. Сохраняя структуру пластических кристаллов, можно заморозить вращение составляющих их молекул. Очень многие степени свободы можно заморозить, сохраняя структуру кристалла, в случае систем, состоящих из сложных органических молекул. Разработано довольно большое число способов термодинамической классификации переходов в твердых телах [10]. Для наших целей существенно различать два основных типа переходов — переходы со структурными изменениями и переходы, сопровождаемые замораживанием определенных степеней свободы при сохранении структуры кристалла в целом.

### Переходы, сопровождаемые изменением структуры кристалла

К рассматриваемым переходам относятся переходы между кристаллическими решетками и переходы типа порядок — беспорядок, в которых нарушается периодичность кристалла на большом расстоянии и которые сопровождаются резким изменением теплоемкости. Иллюстрацией к сказанному служит изображенный на рис. 8.3, а график зависимости теплоемкости при постоянном давлении ( $c_p$ ) от температуры для цис-декагидро-нафтилина [11]. Изломы на кривой  $c_p(T)$  характеризуют два фазовых перехода. Одному из них, совершающему при температуре  $T_{cc}$ , соответствует изменение строения кристаллической решетки. Другой переход представляет плавление кристалла при температуре  $T_m$ . Рассматриваемые изотермические процессы называют фазовыми переходами первого рода. На графиках теплоемкости многих систем имеются пики, как показано на рис. 8.3, б на примере циклогептатриена [12]. Такое поведение вещества свидетельствует о том, что фазовый переход протекает не изотермически. Подобным способом, по виду кривой  $c_p(T)$ , установлены разные типы переходов [10]. Наблюдаемые на графике  $c_p(T)$  изломы обычно характерны для переходов, сопровождаемых структурными изменениями.

где  $N_0$  — концентрация элементарных ячеек,  $E_d$  — энергия активации образования дефекта,  $kT$  — тепловая энергия.

Энергия активации процесса образования дефектов определяется выражением

$$E_d(T) = H_v + pV_v - T\delta S_v, \quad (8.3)$$

где  $H_v$  — энталпия,  $V$  — полный объем, связанный с образованием дефекта,  $p$  — давление,  $T$  — температура,  $\delta S_v$  — изменение энтропии.

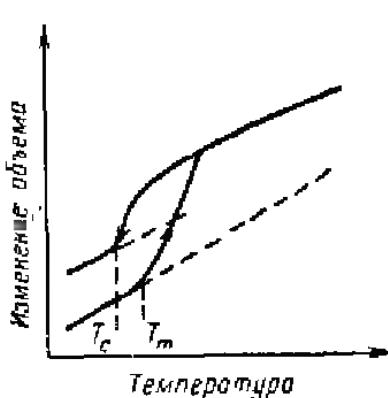


Рис. 8.1. Изменение объема при переходе между твердой и жидкой фазами.

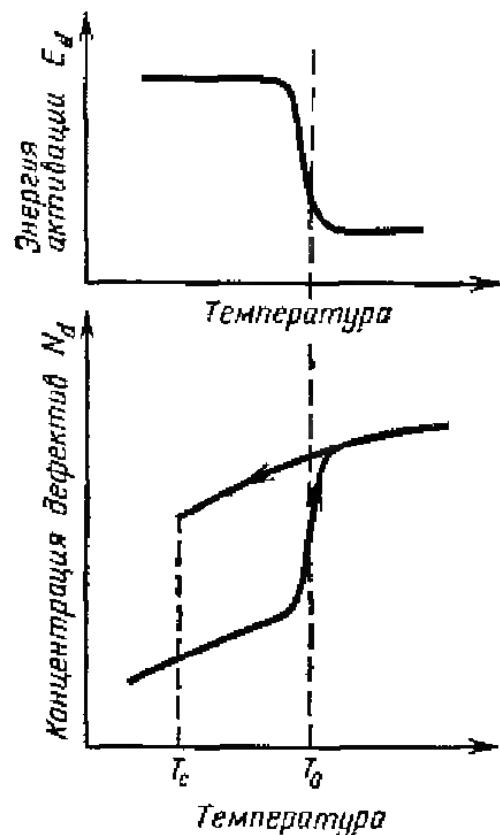


Рис. 8.2. Зависимость концентрации дефектов  $N_d$  и энергии активации образования дефектов  $E_d$  от температуры фазового перехода.

Графики зависимости концентрации дефектов и энергии активации от температуры при плавлении и резком охлаждении кристаллического твердого тела показаны на рис. 8.2. Видно, что в точке плавления энергия активации образования дефектов резко падает, приводя к уменьшению вязкости. Согласно этой точке зрения, вязкость жидкости явно зависит от концентрации дефектов, т. е. определяется структурными факторами. Вязкость жидкости выражают через частичный свободный объем [7]:

$$\gamma_f = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (8.4)$$

где  $V_0$  — объем наиболее плотноупакованного бездефектного идеального кристаллического вещества, вязкость которого бесконечна,  $V$  — реальный объем.

Таким образом, вязкость равна [7]

$$\eta = \exp(a + b/\gamma_f), \quad (8.5)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные. Температурная зависимость свободного объема имеет вид

$$\gamma_f(T) = \gamma_f(T_0) + \alpha(T - T_0), \quad (8.6)$$

где  $T_0$  — температура перехода,  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения вещества.

Из формул (8.5) и (8.6) следует, что

$$\ln\left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)}\right] = \frac{-A(T - T_0)}{B + T - T_0}. \quad (8.7)$$

где  $A = b/\gamma_f(T_0)$  и  $B = \gamma_f(T_0)/\alpha$  — постоянные. Выражение (8.6) называют формулой Вильямса — Ландела — Ферми (ВЛФ) [7]. Отношение вязостей  $\eta(T)/\eta(T_0)$  в (8.7) пропорционально соответствующему отношению времен механической или диэлектрической релаксации. Поэтому выражение (8.7) характеризует температурную зависимость времени релаксации при стекловании, которое сопровождается структурными перестройками, включающими резкие изменения концентрации дефектов и свободного объема. Изложенный подход оказался особенно полезным для описания фазовых переходов второго рода в полимерах и простых органических стеклах.

Рассмотренная выше модель дефектов позволяет ввести для жидкостей (расплавов) и стекол понятие элементарной ячейки, которая периодически повторяется только в статистическом смысле. Это означает, что химические свойства органических жидкостей (расплавов) и стеклообразных твердых тел не должны существенно различаться между собой. Однако свойства газов и разбавленных растворов могут сильно отличаться от свойств кристаллических твердых тел.

### Пластические кристаллы

Пластическими кристаллами можно назвать вязкие жидкости, в структуре которых сохранилась упорядоченность дальнего порядка, или же кристаллические твердые тела, характеризующие большой подвижностью молекул. Молекулы пластических кристаллов обладают вращательными и поступательными степенями свободы [8]. Энтропия плавления у таких кристаллов очень низкая, менее 4 энтр. ед., тогда как у обычных кристаллов она составляет 10—50 энтр. ед. Низкая энтропия плавления пластических кристаллов указывает на их сильно неупорядоченную структуру, т. е. на большую концентрацию дефектов.

видно из рисунка, механические и диэлектрические данные с достаточною хорошей точностью укладываются на полуокружность. Деформация полуокружности обусловлена тем, что система характеризуется несколькими процессами релаксации. Таким образом, анализируя экспериментальные диаграммы

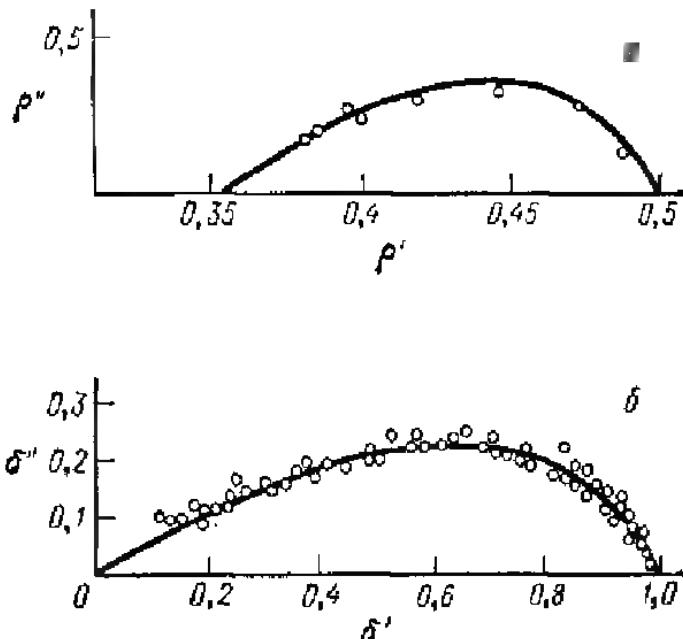


Рис. 8.8 Диаграммы Коула — Коула для поли(*n*-октил)метакрилата [19]  
а — диэлектрическая релаксация; б — механическая релаксация

Коула — Коула, можно получить важную информацию о функции распределения времен релаксации  $F(t)$  [20]. Времена релаксации и функции распределения, рассчитанные при помощи формул (8.16) и (8.17) по данным механических и диэлектрических измерений, одинаковы. Из графиков Коула — Коула при разных температурах можно определить температурную зависимость среднего времени релаксации. При исследовании этой зависимости установлено, что кинетика переходов между твердыми фазами подчиняется уравнению Аррениуса (8.8), причем логарифмы времен механической и диэлектрической релаксаций линейно зависят от  $1/T$  (с одинаковым коэффициентом).

Упрощенная схема прибора с самописцем для измерения времен механической релаксации показана на рис. 8.9 [21]. Исследуемый образец линейко деформируют или скручивают при помощи электромеханического преобразователя. Температуру линейко развертывают при постоянной частоте в широком интервале значений. Анализ электрического сигнала, индуцированного в электромеханической системе, позволяет определить

действительную и минимуму составляющие модуля кручения: величина  $G'$  пропорциональна синфазной компоненте индуцированного сигнала, а величина  $G''$  — не совпадающей по фазе компоненте. Температурные зависимости обеих компонент можно записывать одновременно с помощью двухкоординатного самописца.

В качестве примера на рис. 8.10 изображен спектр механических потерь в полиметилметакрилате, для которого в твердом состоянии наблюдается несколько переходов. Наблюдаемый при

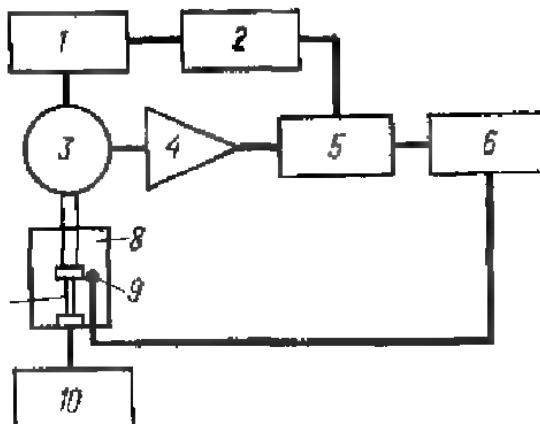
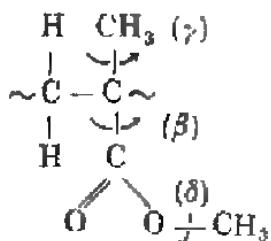


Рис. 8.9 Упрощенная схема релаксометра с записывающим устройством [21].

1 — генератор; 2 — устройство для сдвига фазы; 3 — преобразователь; 4 — усилитель; 5 — фазовый детектор; 6 — двухкоординатный самописец; 7 — образец; 8 — термопары; 9 — термопары; 10 — устройство для программирования температуры

100°C пик механических потерь соответствует процессу стекловалкия. Температурная зависимость времени релаксации данного процесса не является строго экспоненциальной, причем кажущаяся энергия активации составляет  $\sim 100$  ккал/моль. В этой области температур происходят колебания больших фрагментов полимерных молекул ( $\sim 50$  связей C—C), а также некоторые структурные изменения. Такие процессы приводят к нарушению закона Аррениуса [22].

Второй пик механических потерь ( $\beta$ -пик) приписывают вращению группы  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  вокруг связей C—C, соединяющих главные цепи полимера:



Соответствующая энергия активации равна 18 ккал/моль [23].

Третий ( $\gamma$ ) релаксационный пик отвечает вращению  $\alpha$ -метильной группы вокруг связи, соединяющей ее с полимерной цепью. Энергия активации этого вращения составляет  $\sim 5$  ккал/моль. Вращение метильной группы эфирного фрагмента замораживается только при очень низкой температуре, ниже 4 К [23].

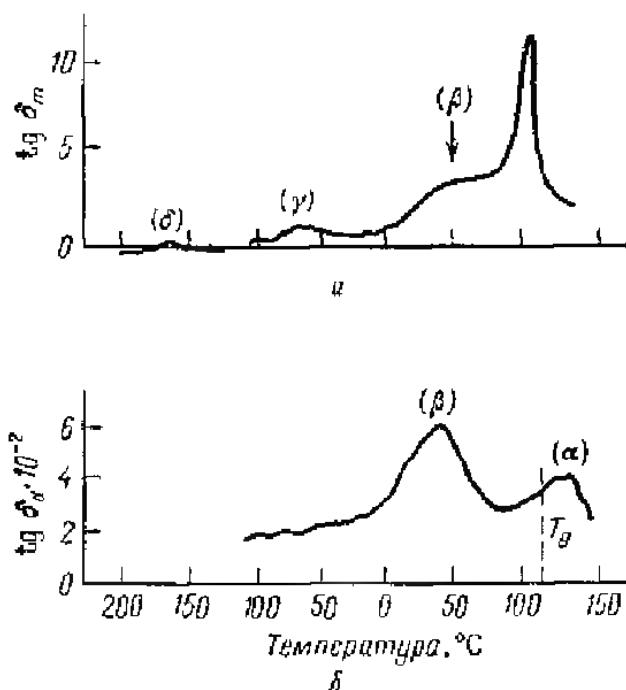


Рис. 8.10 Максимумы на кривых механических (а) и диэлектрических (б) потерь для полиметилметакрилата.

На рис. 8.10 для сопоставления приведен также спектр диэлектрического поглощения [24], пики которого отвечают процессам  $\gamma$ - и  $\delta$ -релаксации. Однако пик  $\gamma$  и  $\delta$  здесь не проявляются, поскольку метильные группы неполярны. Таким образом, отнесение пиков оказывается сравнительно несложной задачей при комбинировании измерений диэлектрической и механической релаксаций.

Принципиальная схема простого диэлектрического спектрометра с записывающим устройством, который сконструирован специально для изучения фазовых переходов в органических твердых телах, дана на рис. 8.11 [25]. Образец подвергается действию периодического электрического поля, сигнал усиливается и направляется в фазовый детектор. Компоненты отклика, синфазная и находящаяся не в фазе с приложенным напряжением, разделяются и записываются одновременно двухканальным самописцем. При помощи устройства для программирования тем-

пературы образец подвергают линейному нагреву и охлаждению с различными заданными скоростями. Прибор позволяет осу-

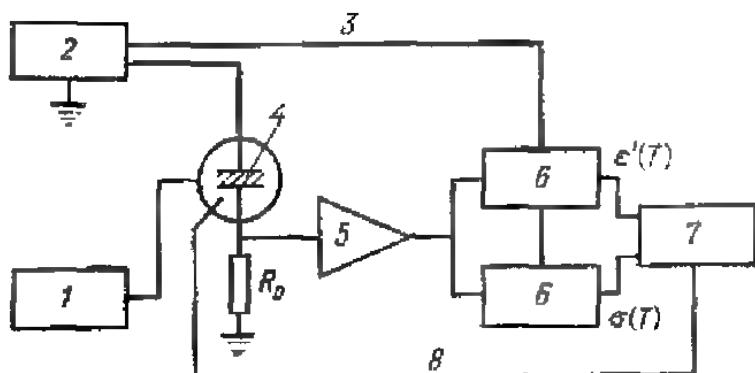


Рис. 8.11. Упрощенная схема диэлектрического спектрометра с записывающим устройством [25].

1—устройство для программирования температур, 2—генератор, 3—стандарт, 4—образец; 5—усилитель; 6—фазовый детектор; 7—двухкоординатный самописец; 8—термопара

ществлять развертку температуры от высокой к низкой и наоборот. Таким способом легко изучать необратимые процессы (например, переохлаждение).

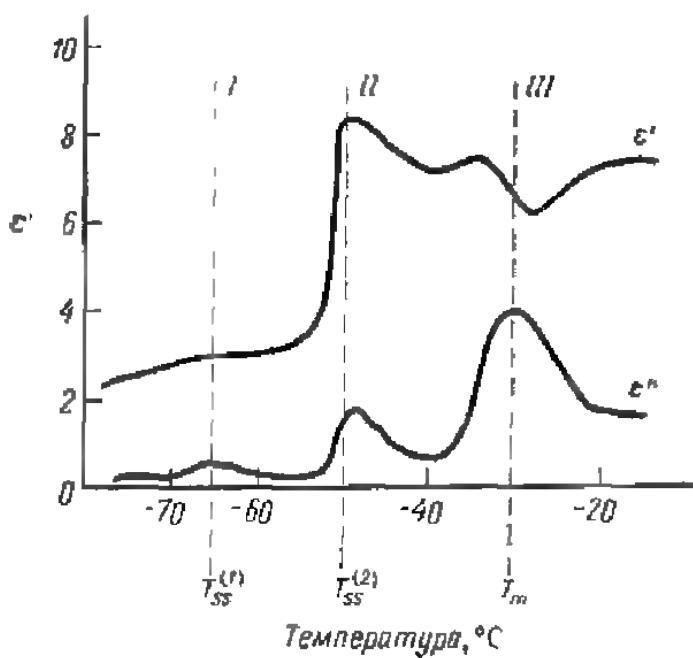


Рис. 8.12. Спектр диэлектрического поглощения метилхлороформа [26]. См. текст.

На рис. 8.12 показан спектр диэлектрического поглощения в пластических кристаллах метилхлороформа [26]. Связь C—Cl очень полярна, поэтому изучение диэлектрического поглощения этого соединения дает особенно полезную информацию. Из

показано при изучении очень большого числа систем, скорость реакций полимеризации определяется главным образом физическим состоянием системы, а не реакционной способностью отдельных молекул.

На рис. 8.17 приведена диаграмма состояния для смеси 1,3,5-тринитробензола и фенантрена. В рассматриваемой бинарной системе образуется молекулярный комплекс состава  $M$ , ко-

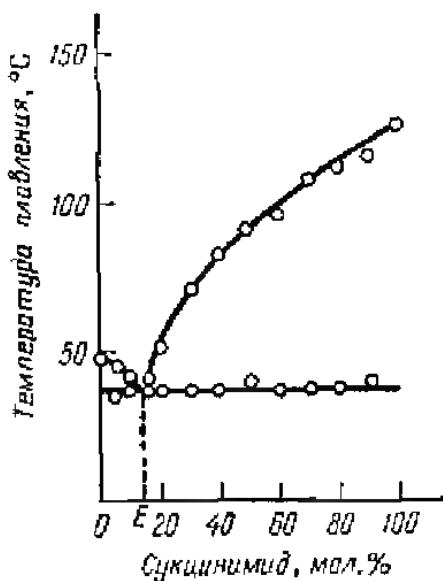


Рис. 8.16. Диаграмма состава для системы  $N$ -ванилсукцинимид — сукцинимид [38].

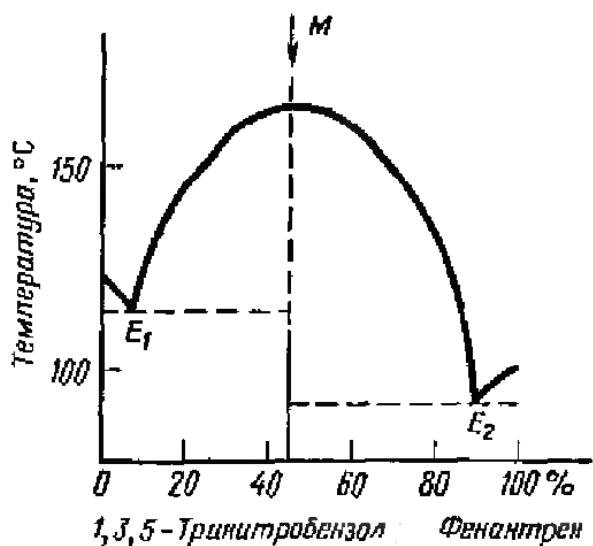


Рис. 8.17. Диаграмма состава для системы 1,3,5-тринитробензол — фенантрен [39].

торому соответствует максимум на диаграмме. Этот молекулярный комплекс, смешиваясь с индивидуальными компонентами, образует две эвтектические смеси состава  $E_1$  и  $E_2$ , которым соответствуют точки минимума на диаграмме состава [39].

## 8.2. КОЛЛЕКТИВНЫЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛА: ЭКСИТОНЫ, ФОНОНЫ И ПОЛЯРИТОНЫ

Свойства молекул в конденсированной фазе, как показывает ряд экспериментов, отличаются от их свойств в разбавленных растворах и газовой фазе. Например, в спектрах оптического поглощения твердой фазы вместо резких линий наблюдаются широкие полосы; форма спектра и положение полос значительно отличаются от результатов измерений в газовой фазе. Эти особенности нельзя объяснить, рассматривая межмолекулярные взаимодействия просто как возмущения электронных состояний отдельных молекул. Из других экспериментов следует, что

в твердой фазе ■ жидкостях энергия электронного возбуждения может передаваться от одной молекулы к другой. Это явление схематически иллюстрирует рис. 8.18, на котором изображены разбавленный твердый раствор донорных молекул (D) ■ молекул акцептора (A), находящихся в инертном твердом веществе (матрице). Если эту систему поместить в электромагнитное поле, которое поглощается только молекулами D, энергия возбуждения будет передаваться от D к A; ■ результате наблюдается люминесценция молекул A. В данном случае перенос энергии не может осуществляться путем соударений молекул,

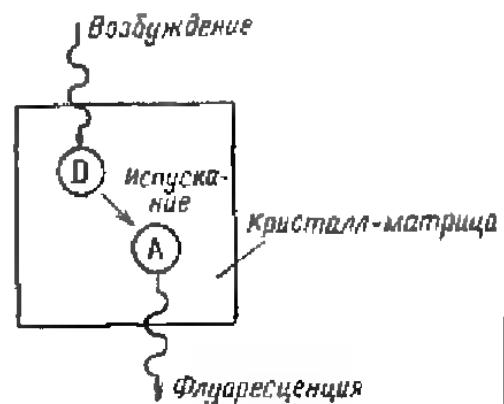


Рис. 8.18. Схематическое изображение процесса переноса энергии между молекулами донора (D) и акцептора (A) в инертной матрице.

поскольку среднее расстояние между молекулами донора ■ акцептора велико и сами молекулы жестко фиксированы в матрице (кристалл или стекло). Пару DA можно подобрать так, чтобы исключить излучательный перенос энергии, т. е. чтобы свет, испускаемый молекулами D, не поглощался молекулами A. По-видимому, ■ таких системах молекулы D и A ■ некоторой степени взаимодействуют непосредственно. Это взаимодействие распространяется на сотни ангстрем ■ способствует переносу энергии. Отсюда следует, что в кристаллах с межмолекулярным расстоянием порядка нескольких ангстрем взаимодействие между молекулами D и A должно быть очень сильным.

Спектры и процессы переноса энергии в случае твердого тела можно объяснить единым образом в рамках формализма квантовой теории кристаллов. В общем случае можно рассмотреть упорядоченную совокупность молекул — агрегат, полимер или кристалл — с определенным свойствами симметрии и построить гамильтониан системы ■ целом. Данная проблема аналогична построению молекулярных орбиталей на основе базисного набора атомных орбиталей (см. гл. 6). Для построения орбиталей молекулярного кристалла в качестве базисного набора можно использовать молекулярные функции. Таким образом, орбиталы кристалла можно представить в виде линейной комбинации соответствующих молекулярных орбиталей.

Гамильтониан системы из  $N$  молекул в общем случае имеет вид [40]

$$\hat{H}_c = \sum_i^N \hat{H}_i + \sum_{i < k}^N V_{jk}, \quad (8.27)$$

где  $\hat{H}_i$  — гамильтониан  $i$ -й молекулы,  $V_{jk}$  — оператор взаимодействия между молекулами  $j$  и  $k$ . Оператор  $\hat{H}_c$  называют гамильтонианом кристалла. В нулевом приближении орбитали кристалла основного состояния записывают в виде простого произведения молекулярных орбиталей Фот основного состояния

$$\Phi_0 = \prod_i \Phi_{0i}. \quad (8.28)$$

Волновая функция нулевого приближения (8.28) должна быть антисимметризована, поскольку электрон имеет спин (см. гл. 4). То есть вместо простого произведения из атомных или молекулярных орбиталей следует построить соответствующий слайтеровский определитель. Для простоты мы не будем здесь принимать во внимание требование антисимметричности волновой функции, что согласуется с использованием нулевого приближения. При этом межмолекулярное взаимодействие учитывается только как возмущение так же, как и при построении МО из атомных орбиталей (см. гл. 6). Если одна из молекул кристалла, находящаяся в  $n$ -й элементарной ячейке в  $\mu$ -м месте, переходит в  $i$ -е возбужденное состояние, соответствующую волновую функцию кристалла можно представить в виде

$$\Phi_{n\mu}^{(i)} = \Phi_{n\mu}^{(0)} \prod_{s \neq (n, \mu)} \Phi_{0s}, \quad (8.29)$$

где индекс  $s$  пробегает все значения, кроме тех  $(n, \mu)$ , которые характеризуют молекулу в  $j$ -м возбужденном состоянии.

В нулевом приближении, когда пренебрегают межмолекулярным взаимодействием, одному значению энергии  $E$ , соответствует столько волновых функций  $\Phi_{n\mu}^{(i)}$ , сколько молекул содержит кристалл в целом. Если полное число элементарных ячеек равно  $N$  и число молекул в каждой ячейке равно  $\bar{n}$ , то степень вырождения будет  $\bar{n}N$ . В нулевом приближении полную волновую функцию кристалла строят как линейную комбинацию волновых функций этого вырожденного состояния. Учет в рамках теории групп трансляционной симметрии кристалла приводит в простейших случаях к следующему выражению для волновой функции, соответствующей  $j$ -му возбужденному состоянию:

$$\Psi_{K\mu}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \Phi_{n\mu}^{(j)} \exp(iKR_n), \quad (8.30)$$

где  $\mathbf{R}_n$  — вектор положения  $n$ -й элементарной ячейки,  $\mathbf{K}$  — вектор, характеризующий неприводимое представление группы трансляций.  $\Phi_{\mathbf{K}\mu}^{(j)}$  — периодическая функция (волна), которая распространяется по всем ячейкам кристалла,  $\mathbf{K}$  — волновой вектор этой волны. Функцию  $\Phi_{\mathbf{K}\mu}^{(j)}$  связывают с волновой функцией Френкельевского экситона [41]. Если в ячейке содержится одна молекула, полная волновая функция, соответствующая возбуждению  $j$ -го молекулярного состояния, записывается в виде комбинации

$$\Phi_{\mathbf{K}}^{(j)} = \sum_{\mu=1}^h B_{\mu}^{(j)} \Phi_{\mathbf{K}\mu}^{(j)}, \quad g = 1, 2, \dots, h, \quad (8.31)$$

где  $B_{\mu}^{(j)}$  — коэффициенты, которые можно вычислить в теории возмущений. Возмущение (межмолекулярное взаимодействие) расщепляет  $hN$ -кратно вырожденный возбужденный уровень; вместо одного уровня энергии возникает набор близко расположенных уровней — экситонная полоса. Ширина этой полосы зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия.

Важное следствие квантовомеханического подхода ■ теории кристаллов заключается ■ том, что для упорядоченной совокупности молекул нельзя построить такое стационарное состояние, которое отвечало бы локализации энергии на определенной молекуле. Стационарное состояние этой системы представляет волну, распространяющуюся по всему кристаллу. Подобно молекулярной волновой функции, волна в кристалле характеризует распределение вероятности локализации энергии возбуждения по кристаллу. Эту волну вероятности, определяющуюся волновым вектором  $\mathbf{K}$  и вектором решетки  $\mathbf{R}_n$ , называют экситонной волной. При взаимодействии экситонной волны с фотонами или другими частицами проявляется ее корпускулярный характер (импульс  $i\mathbf{K}$  ■ энергия  $E = \hbar\omega$ ). Зависящая от времени экситонная волновая функция имеет вид

$$\Psi_{\mathbf{K}\mu}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N \Phi_{\mathbf{K}\mu}^{(j)} \exp[i(\mathbf{K}\mathbf{R}_n - \omega_j(\mathbf{K})t)], \quad (8.32)$$

где  $\omega_j = E_j/\hbar$  ( $E_j$  — энергия возбуждения  $j$ -го молекулярного состояния),  $\mathbf{K}$  — волновой вектор экситонной волны,  $\mathbf{R}_n$  — вектор положения  $n$ -й элементарной ячейки кристалла.

Собственные значения энергии экситонных состояний можно вычислить при помощи теории возмущений [40]. В общем случае энергия кристалла ■ возбужденном ( $j$ -м) состоянии равна

$$E^{(j)} = E_0^{(j)} + D + M^{(j)}(\mathbf{K}), \quad (8.33)$$

где  $E_0$  — энергия возбуждения изолированной молекулы,  $D$  — постоянная, характеризующая смещение системы всех энерге-

рассеяния на решетке необходимо использовать частицы с соответствующей энергией. Поэтому неупругое рассеяние можно наблюдать на тепловых пейтронах, ■ не с рентгеновскими лучами

### Экситонно-фотонная система. Поляритон

Процессы поглощения электромагнитного излучения твердыми телами можно рассмотреть на основе общих принципов, изложенных в гл. 2, ■ ■ 6. Существенное отличие твердого тела от отдельных атомов и молекул состоит в том, что у кристаллов электромагнитное поле индуцирует переходы из основного состояния в экситонные энергетические зоны, тогда как у отдельных атомов и молекул обычно происходят переходы между дискретными уровнями энергии. Общее выражение для вероятности перехода между начальным (*i*) и конечным (*f*) состояниями имеет вид [50]

$$\mu_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle|^2 \rho(E_f), \quad (8.53)$$

где  $\hat{H}'$  — оператор взаимодействия с электромагнитным полем,  $\rho(E_f)$  — плотность энергетических уровней конечного состояния  $E_f$ .

Оператор взаимодействия  $\hat{H}'$  определяется как

$$\hat{H}' = \frac{e i \hbar}{mc} \sum_i \mathcal{A}(\mathbf{r}_i, t) \nabla_i, \quad (8.54)$$

где  $\mathcal{A}(\mathbf{r}_i, t)$  — вектор-потенциал электромагнитного поля

$$\mathcal{A}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{A}_0 e \exp[-i(\pi t - \omega t)], \quad (8.55)$$

Единичный вектор ■ определяет направление поляризации волны, а вектор ■ — направление волнового вектора фотона.

Как и в случае атомов и молекул, переход из начального состояния (*i*) ■ конечное возбужденное состояние (*f*) для твердого тела характеризуется моментом перехода

$$|\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle|^2 = \frac{e^2 N}{mc^2} \mathcal{A}_0^2 \delta_{nk} e \langle \psi_e(\mathbf{r}) | \exp(-i\pi r) (-i\hbar \nabla) | \psi_h(\mathbf{r}) \rangle, \quad (8.56)$$

где  $N$  — число элементарных ячеек кристалла,  $\delta_{nk}$  — дельта-функция Дирака,  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{k}$  — волновые векторы соответственно фотона и экситона,  $\psi_e$  и  $\psi_h$  — волновые функции электрона и дырки. Наличие в (8.56) дельта-функции  $\delta_{nk}$  означает, что между собой могут взаимодействовать только те экситоны и фотоны, которые имеют одинаковые волновые векторы  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{k}$ . Последний член в (8.56) — дипольный момент перехода, который равен нулю, если плотность  $\psi_e \psi_h$  имеет компоненту дипольного мо-

мента вдоль вектора поляризации — возбужденного фотона. Дипольный момент связочной пары электрон — дырка определяется симметрией волновых функций  $\psi_e$  и  $\Psi_h$ .

Между классической лоренцевой теорией дисперсии света и теорией дисперсии экситонов существует тесная аналогия. В лоренцевой теории (см. гл. 2) вещества представляют в виде

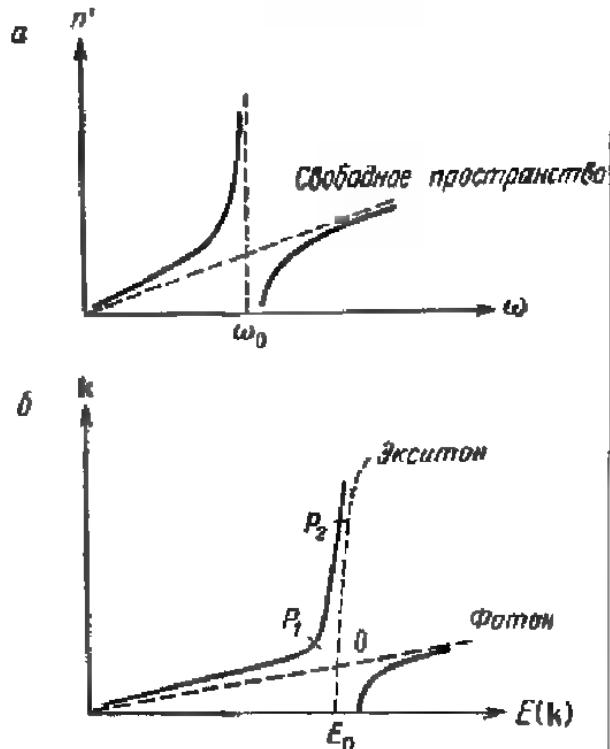


Рис. 8.23. Аналогия между дисперсией света и дисперсией экситонов.

набора заряженных осцилляторов, упругие силы которых обусловлены электрическими полями. Прохождение света через такую систему может сопровождаться обменом энергии с осцилляторами, если частота световой волны близка резонансной частоте осцилляторов (закон дисперсии). Частотная зависимость действительной части волнового вектора ( $n$ ) падающей световой волны, которая связана с комплексным показателем преломления или комплексной диэлектрической проницаемостью, показана на рис. 8.23, а.

Пунктирная линия на этом рисунке — функция  $n(\omega)$ , характеризующая распространение световой волны в вакууме, а сплошная — эта же функция при прохождении света через вещество. Как видно из рисунка, свет взаимодействует с веществом, представляющим как набор механических осцилляторов, когда частота падающей волны близка к значению  $\omega_0$ , лежащему в области дисперсии. В этой области электромагнитная энергия превращается в механическую энергию осцилляторов, и наоборот, механическая энергия осцилляторов переходит в

Согласно теории Ванье, электрон и дырка делокализованы по многим молекулам, в результате чего пара электрон — дырка менееочно связана (приближение слабой связи). На кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой влияет поляризуемость среды, поэтому энергия экситона зависит от макроскопической характеристики среды — ее диэлектрической проницаемости. Однако показано [47], что при строгом рассмотрении не обязательно вводить в теорию такие макроскопические величины, как диэлектрическая проницаемость. Внутреннее электрическое поле в твердом теле можно вполне удовлетворительно описывать через экситонные состояния.

Приближения Френкеля и Ванье, конечно, представляют предельные случаи. Модель Ванье пригодна для полупроводников и ионных кристаллов [48], т. е., как правило, для таких соединений, где щель между валентной зоной и зоной проводимости узкая ( $< 0.1$  эВ). По-видимому, эта модель применима и к органическим полупроводниковым кристаллам. В случае непроводящих молекулярных кристаллов положение иное, поскольку они характеризуются большой энергетической щелью (2—3 эВ). Для подобных систем модели Ванье — Френкеля не удовлетворительны, поскольку межмолекулярные взаимодействия не целиком малы, как этого требует приближение сильной связи. К сожалению, большинство органических твердых тел соответствует модели, промежуточной между приближениями Ванье — Френкеля.

Представление об экситонах первоначально было разработано в теории кристаллического твердого тела. Волновую функцию экситонного состояния, как было показано, вычисляют, используя свойства трансляционной симметрии кристалла. Однако процессы переноса энергии, подобные тем, которые схематически представлены на рис. 8.18, наблюдаются также в аморфных системах — стеклах и жидкостях. Таким образом, экситоны должны существовать и в трансляционно-несимметричных системах. В этом случае экситонные волны можно построить в виде разложений в ряд Фурье по когерентным состояниям.

### Фононы

Фононы — кванты энергии распространяющихся в кристаллах упругих волн. Кроме колебаний отдельных молекул, образующих кристалл, в твердом теле под действием механического возмущения могут распространяться упругие (акустические) волны с разными модами [49]. Акустическую волну характеризуют волновым вектором  $\vec{k}$ . Смещение ядер решетки при распространении этой волны имеет вид

$$u_j(\vec{k}, n) = u_{jn} \exp[i(\vec{k}\vec{R}_j - \omega_{jn}t)], \quad (8.50)$$

где  $\omega_{nf}$  — угловая частота  $n$ -й акустической моды с волновым вектором  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{R}_j$  — координаты ядер.

Квантовая природа акустических волн обнаруживается в экспериментах по рассеянию, когда фотоны или частицы (например, нейтроны) рассеиваются на кристаллической решетке. При этом решетка и фотон (или частица) обмениваются квантами энергии  $\hbar\omega_{nf}$  — фононами. Таким образом, в результате рассеяния может происходить испускание или поглощение фононов, как схематически показано на рис. 8.22. Волновой вектор

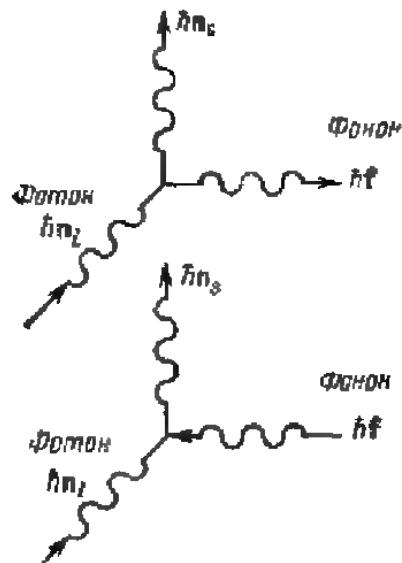


Рис. 8.22 Рассеяние фотонов на кристаллической решетке, сопровождающее испусканием и поглощением фонона.

падающей частицы или фотона равен  $p_i$  до рассеяния и  $p_s$  после рассеяния. При взаимодействии с решеткой в данном процессе может создаваться или поглощаться фонон с волновым вектором  $\mathbf{f}$ . Если выполняется кажущийся закон сохранения момента

$$\hbar p_s = \hbar p_i + \hbar f, \quad (8.51)$$

рассеяние называют *обыкновенным*. В общем случае при рассеянии кажущийся закон сохранения момента нарушается, так как часть момента передается кристаллу в целом, т. е.

$$\hbar p_s = \hbar p_i + \hbar f + \hbar g, \quad (8.52)$$

где  $\mathbf{g}$  — вектор трансляции обратной решетки.

Рассеяние, которое характеризуется соотношением (8.52), называют *процессом с перебросом* (*U-процессом*). Очевидно, что в результате взаимодействия фотона с колебаниями решетки такое рассеяние обычно является неупругим. Энергия, получаемая или отдаваемая решеткой в таком процессе, по порядку величины равна тепловой. Следовательно, для изучения неупругого

электромагнитное поле может возбудить осцилляции в молекуле акцептора. Согласно квантовомеханическому описанию, две молекулы взаимодействуют между собой через поле излучения, которое, очевидно, влияет на индуцированные вероятности перехода. По-видимому, в этом случае, как и в теории поглощения экситонов, уже целесообразно рассматривать молекулы квантовомеханически, ■ электромагнитное поле классически. Развитая Фёрстером теория резонансного переноса энергии согласуется с общей теорией экситонов (поляритонов), если для экситонно-фотонной системы использовать представление смешанного состояния. Полуклассический подход позволяет достаточно хорошо интерпретировать физическую суть процесса резонансного переноса энергии. Более того, он даже оказывается полезным при проведении некоторых численных расчетов.

Предположим, что силы осциллятора молекул донора ( $D$ ) и акцептора ( $A$ ) равны соответственно  $f_D(\omega)$  и  $f_A(\omega)$ . В классической теории эти функции характеризуют наборы осцилляторов. В условиях резонанса скорость переноса энергии между двумя осцилляторами зависит от напряженности электрического поля, создаваемого молекулой  $D$  на месте молекулы  $A$ . Можно показать, используя классическую теорию, что скорость переноса энергии от  $D$  к  $A$  определяется выражением

$$\frac{dE}{dt} = \frac{CE_D}{2\pi^4 R^4} \int \frac{f_D(\omega) f_A(\omega)}{\omega^2} d\omega, \quad (8.57)$$

где  $R$  — расстояние между молекулами  $D$  и  $A$ ,  $n$  — показатель преломления среды,  $\omega$  — угловая частота осцилляторов,  $E_D$  — энергия донорно-акцепторной системы,  $C$  — численная постоянная.

Константу скорости резонансного переноса энергии обычно выражают как

$$k_{DA} = \frac{dE_A}{dt} \frac{1}{\hbar\omega}. \quad (8.58)$$

Вводя среднее время жизни возбужденного состояния ( $\tau$ ) донорной молекулы, выражение (8.58) можно записать ■ виде

$$k_{DA} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6. \quad (8.59)$$

где  $R_0$  — критическое расстояние переноса, при котором вероятность переноса энергии ■ молекуле  $A$  равна вероятности радиационного распада молекулы  $D$ . Расстояние  $R_0$  приближенно

равно

$$R_0^6 \approx C' \frac{\tau_D}{n^2 v_0^2} \int_0^\infty \epsilon_A(\bar{v}) \epsilon_B(\bar{v}) 2(\bar{v}_0 - \bar{v}) d\bar{v}, \quad (8.60)$$

где  $C'$  — численная постоянная,  $\bar{v}_0$  — волновое число перехода 0—0 для донорной молекулы (его приближенно можно вычислить как среднее арифметическое между значениями волнового числа максимумов на кривых поглощения и флуоресценции),  $\epsilon_A$  и  $\epsilon_B$  — десятичные молярные коэффициенты поглощения молекул А и Д.

Из выражения (8.58) следует, что константу скорости резонансного переноса энергии можно определить, измеряя среднее время жизни возбужденной молекулы донора, ■ также спектр поглощения донора и спектр испускания (люминесценцию или фосфоресценцию) акцептора. Интеграл в (8.60) определяется перекрыванием спектров поглощения и испускания. Величина константы скорости резко убывает с увеличением расстояния между D и A. Как следует из экспериментов, интервал расстояний, на которых перенос энергии максимальен, заключен между 50 и 100 Å. В кристаллах, где межмолекулярные расстояния намного меньше, кроме диполь-дипольных и мультипольных взаимодействий становятся существенными также обменные взаимодействия.

### Перенос энергии синглетного возбуждения. Сенсибилизированная флуоресценция

Сенсибилизированная флуоресценция служит прямым указанием на перенос энергии синглетного возбужденного состояния. В качестве примера таких экспериментов рассмотрим систему из антрацена и тетрацена, растворенных в твердой матрице из нафталина [57]. Как видно из рис. 8.26, первый возбужденный синглетный уровень антрацена расположен выше, чем у тетрацена. Самый нижний возбужденный уровень матрицы (нафталина) лежит еще выше. После возбуждения электрона на синглетный уровень антрацена  $S_1$  происходит флуоресцентное излучение, обусловленное молекулами тетрацена, которое наблюдается даже ■ разбавлением твердом растворе ( $10^{-4}$  моль/л). Вычисленное из экспериментальных данных среднее расстояние переноса энергии ■ системе составляет 44 Å, что хорошо согласуется с теорией Фёрстера [58]. Исследования переноса энергии синглетного возбужденного состояния проводились во многих аналогичных экспериментах. Общий результат этих исследований состоит в следующем: энергия возбуждения может передаваться на расстояние 50—100 Å для тех молекул, спектры погло-

щения и фосфоресценции которых частично перекрываются. Очевидно, что перенос энергии на большие расстояния возможен в таком тривиальном случае, когда эмиссионное (флуоресцентное) излучение сильно поглощается акцептором. При этом происходит взаимный обмен энергией между молекулами донора и акцептора (т. е. энергия излучения осциллирует между ними),

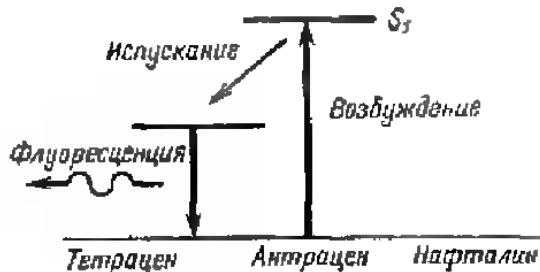


Рис. 8.26. Сенсибилизированная антраценом флуоресценция тетрацена в инертной матрице из циклогексана [57]

как в димерном комплексе, рассмотренном в разд. 8.2. Единственное отличие состоит в том, что в разд. 8.2 учитывалось лишь обменное взаимодействие, а здесь главным является дипольное взаимодействие.

### Перенос энергии триплетного возбуждения. Сенсибилизированная фосфоресценция

Перенос энергии на большое расстояние между разными молекулами в органических стеклах, сопровождаемый безызлучательным переходом, впервые был исследован Тернином и Ермолаевым [59]. Чтобы продемонстрировать на примере такой процесс, рассмотрим систему, состоящую из бензофенона и нафталина. Схема уровней энергии этой системы приведена на рис. 8.27. Методика обычного эксперимента состоит в следующем. В метиловом спирте растворяют смесь нафталина (0,3 М) и бензофенона (0,05 М); раствор охлаждают до температуры жидкого азота, чтобы получить прозрачное стекло. Стекло подвергают действию излучения с длиной волны 26 600 см<sup>-1</sup>; при этом возбуждается переход электрона на уровень  $S_1$  бензофенона. Энергия этого излучения недостаточна для переброса электрона на более высоко расположенный синглетный уровень нафталина. После прекращения действия источника возбуждающего излучения наблюдается эмиссионное излучение (21 300 см<sup>-1</sup>), которое соответствует переходам электронов с триплетного уровня  $T_1$  нафталина в основное состояние. Согласно предложенному объяснению, этому процессу предшествует

безызлучательный переход между состояниями  $S_1$  и  $T_1$  бензофенона ( $24\ 400\ \text{см}^{-1}$ ), за которым следует межмолекулярный перенос энергии из состояния  $T_1$  бензофенона в состояние  $T_1$  нафталина ( $21\ 300\ \text{см}^{-1}$ ). Переход с уровня  $T_1$  нафталина на

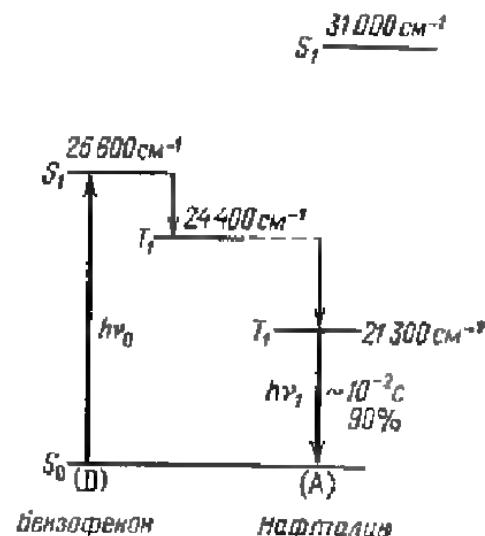


Рис. 8.27. Сенсилизированная бензофеноном фосфоресценция нафталина [59].

основной уровень сопровождается фосфоресцентным излучением. Рассмотренный процесс называют сенсилизированной фосфоресценцией.

### Диффузия триплетных экситонов

В теории экситонов (см. разд. 8.2) рассматривают два основных предельных механизма миграции экситонов в органических кристаллах: когерентное движение экситонов как волнового пакета и некогерентное диффузионное движение от молекулы к молекуле, из одного локализованного состояния в другое. Второй механизм следует из френкелевской теории экситонов, согласно которой межмолекулярные взаимодействия малы. Некогерентное диффузионное движение экситонов называют *перескоковым* [60]. Разработано несколько экспериментальных методов, позволяющих установить, происходит движение экситонов в кристалле по перескоковому механизму или когерентным способом. В качестве примера ниже рассмотрен эксперимент, который провели Левин, Джортнер и Жок [61]. Схема установки показана на рис. 8.28. Монокристалл антрацена подвергают действию мощного луча гелий-неонового лазера (см. гл. 2). Луч лазера прерывают, демпфируют и при помощи микроскопа, применяемого в металлургии, фокусируют на кристалле.

Красное излучение лазера ( $6328\ \text{\AA}$ ) проходит через исследуемый образец, а затем через голубой фильтр. Поэтому при

резонатора через другое окошко и регистрируется спектрометром с записывающим устройством. Применение импульсного источника возбуждения позволяет определить время жизни триплетных экситонов, если одновременно измерять затухание флуоресценции и спектр ЭСР. Спектр ЭСР может быть получен

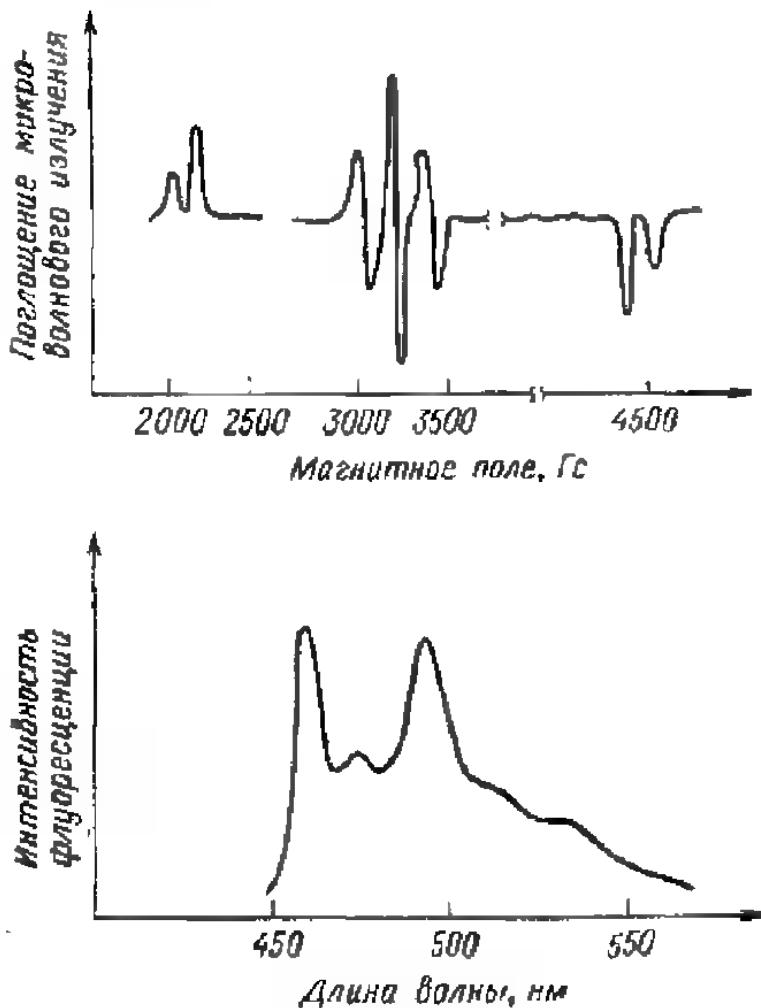
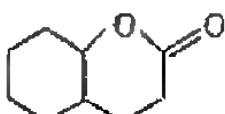


Рис. 8.33. Спектры ЭСР и фосфоресценции кумарина, замороженного в метаноле [72].

с использованием рассмотренного в гл. 7 многоканального метода. Обзор по применению метода ЭСР для исследования триплетного состояния сделан Хатчисоном [71].

В качестве примера на рис. 8.33 показаны спектры ЭСР и фосфоресценции кумарина



замороженного при 77 К в метаноле [72]. Кристаллы кумарина растворяют в метаноле до концентрации  $10^{-2} - 10^{-3}$  М и охлаждают до температуры жидкого азота. Таким способом получают

прозрачное стекло. Время жизни триплетного состояния определялось по скорости исчезновения пика  $O=O$  в спектре фосфоресценции и пика  $\mathcal{H}_d$  — спектре ЭСР, отвечающего двухквантовому переходу. Измеренные значения хорошо согласуются. Из спектра ЭСР рассчитаны параметры расщепления нулевого поля. Численные значения этих параметров для кумарина и его производных собраны в табл. 8.2. Для сравнения в таблице приведены также данные, полученные при исследовании некоторых других систем.

Таблица 8.2

**Параметры спектров ЭСР и фосфоресценции некоторых молекул в возбужденном триплетном состоянии [72]**

Молекула	Параметры расщепления нулевого поля, сх $^{-1}$				Максимум пика $O=O$ в спектре фосфоресцен- ции, нм	Время жизни триплет- ных экспи- риен- ций, с
	$E_x$	$E_y$	$E_z$	$A$		
Бензол	0,0590	0,0462	-0,1054	0,193	337	42
Нафталин	0,0182	0,0189	-0,0670	0,1035	471	2,7
Кумарин	0,0094	0,0680	-0,0774	0,1241	458	0,5
4-Оксикумарин	0,0137	0,0680	-0,0817	0,1301	420	1,5
7-Оксикумарин	0,0147	0,0642	-0,0788	0,1177	467	1,1
5-Метокумарин	-0,0026	0,0661	-0,0636	0,1124	464	0,6

Триплетное состояние можно изучать и методом двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) (см. гл. 3), который позволяет исследовать сверхтонкое взаимодействие триплетных экситонов с магнитными моментами ядер [73]. Сверхтонкая структура, соответствующая такому взаимодействию, в спектрах ЭСР не разрешена.

### Экситоны и носители заряда в органических твердых телах

Внешнее электромагнитное поле (видимый свет, рентгеновские лучи, гамма-лучи) вызывает увеличение проводимости твердого тела. Это явление называют фотопроводимостью и проводимостью, индуцированной излучением. Повышение электропроводности под действием электромагнитного поля связано с образованием подвижных носителей заряда — электронов и дырок. Для наблюдения фотопроводимости молекулярного твердого тела обычно не требуется, чтобы энергия возбуждения превышала потенциал ионизации молекул [74]. Для полупроводников данная проблема не имеет большого значения, поскольку

вая в качестве возмущения члены диполь-дипольного взаимодействия и анизотропию  $\mathbf{g}$ -тензора, можно вычислить теоретическую форму линий спектра, обусловленной случайно ориентированными молекулами в триплетном состоянии. Рассчитанный и экспериментальный спектры (первая производная) триплетных молекул нафталила, замороженных при  $-196^{\circ}\text{C}$  в системе эфир — пентан — спирт, изображены на рис. 8.31 [69]. Рассматриваемый спектр — очень протяженный; развертка поля, необходимая для получения спектра, составляет 3000 Гц. Острый пик в центральной части спектра приписан радикалам, образующимся в стекле при освещении.

Параметры анизотропии  $A$  и  $B$  непосредственно связаны с энергиями расщепления нулевого поля следующими соотношениями [70]:

$$\begin{aligned} E_0^x &= \frac{1}{3} A + B, \\ E_0^y &= \frac{1}{3} A - B, \\ E_0^z &= -\frac{2}{3} B. \end{aligned} \quad (8.74)$$

Кроме того, величины  $E_0^x$ ,  $E_0^y$  и  $E_0^z$  можно определить из положения соответствующих линий в спектре. Так, расщепление  $E_0^x$  равно

$$E_0^x = \frac{\mu_0 g}{6hv} ({}^3\mathcal{H}_x^2 - {}^2\mathcal{H}_x^2); \quad (8.75)$$

аналогичный вид имеют выражения для  $E_0^y$  и  $E_0^z$ , в которых входят соответственно  $\mathcal{H}_y$  и  $\mathcal{H}_z$ . Величины  ${}^3\mathcal{H}_x$  и  ${}^2\mathcal{H}_x$  определяют наблюдаемые положения спектральных линий. Для резонансного поля  $H_d$  при двухквантовом переходе с  $\Delta m_s = \pm 2$  среднеквадратичная постоянная расщепления (если  $B \ll A$ ) приближенно может быть представлена в виде [70]

$$A^* = \frac{3}{4} [(hv)^2 - 4(\mu_0 g \mathcal{H}_d)^2]^{1/2} = [A^2 + 3B^2]^{1/2}. \quad (8.76)$$

Спектры ЭСР триплетного состояния обычно характеризуют параметрами  $A$ ,  $B$  и  $A^*$ , которые измеряют в волновых числах ( $\text{см}^{-1}$ ).

Схема установки для одновременного измерения спектров ЭСР и фосфоресценции показана на рис. 8.32. Источником возбуждения может служить импульсная лампа, ксенон-рутинная дуговая лампа или лазер. Образец помещают в кварцевую пробирку, которую терmostатируют в потоке газообразного азота (см. гл. 7). Возбуждающее излучение попадает в резонатор через кварцевое окошко. Фосфоресцентное излучение выходит из

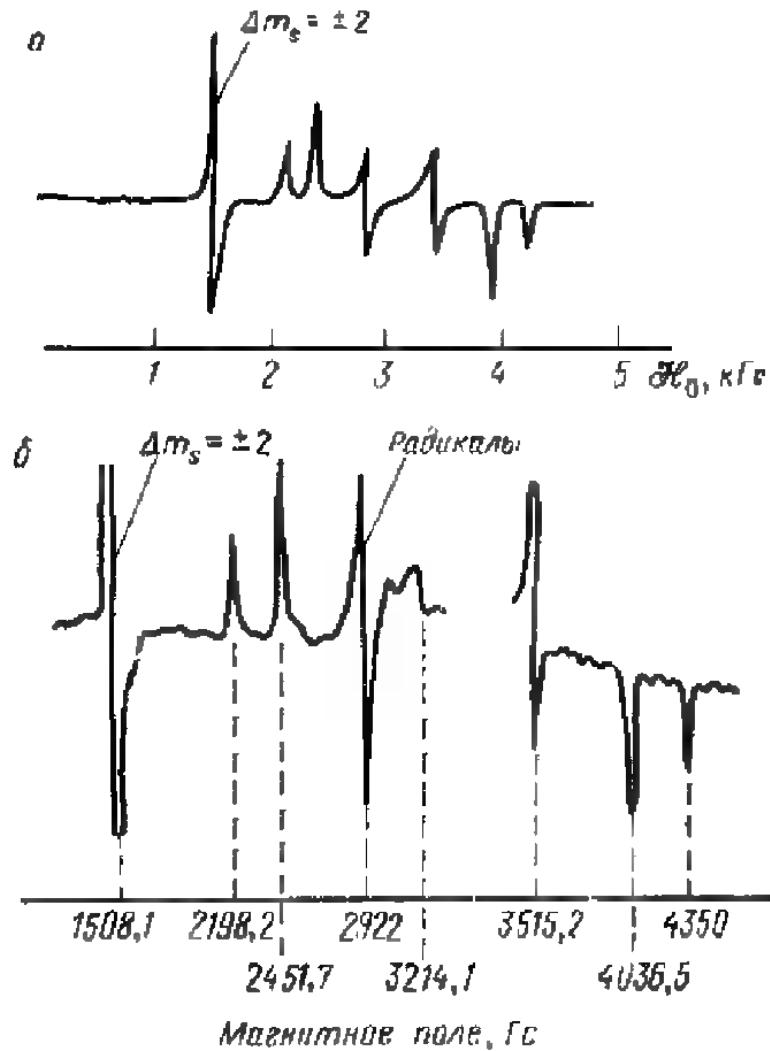


Рис. 8.31. Спектры ЭСР случайно ориентированных молекул нафталина в триплетном состоянии [69].  
а — теоретический спектр, б — экспериментальный спектр.

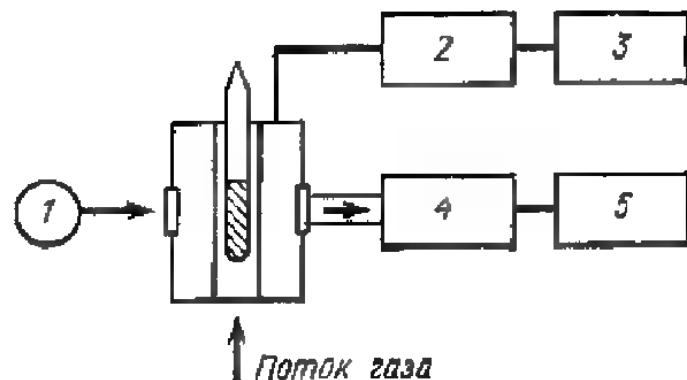


Рис. 8.32. Схема установки для одновременного измерения спектров ЭСР и фосфоресценции триплетных молекул.  
1 — источник возбуждения; 2 — ЭСР-спектрометр; 3, 5 — самописцы, 4 — оптический спектрометр.

правило, многим неорганическим и органическим конденсированным системам, даже кристаллам.

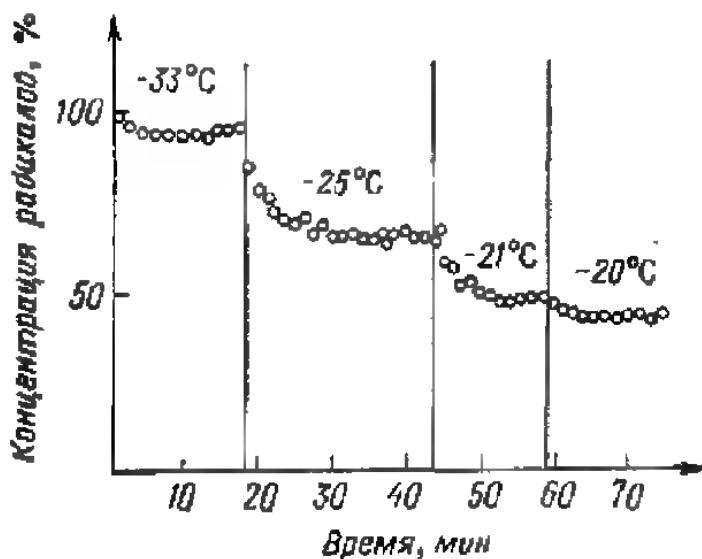


Рис. 8.38. Кинетика ступенчатого исчезновения свободных радикалов в облученном ( $^{60}\text{Co}$ ) н-октиловом спирте при 95К (суммарная доза облучения 17 мрад) [84].

Для иллюстрации на рис. 8.38 и 8.39 показаны кинетические кривые гибели радикалов, захваченных в поликристаллическом оксалате аммония [86], и радикалов политетрафторэтилена

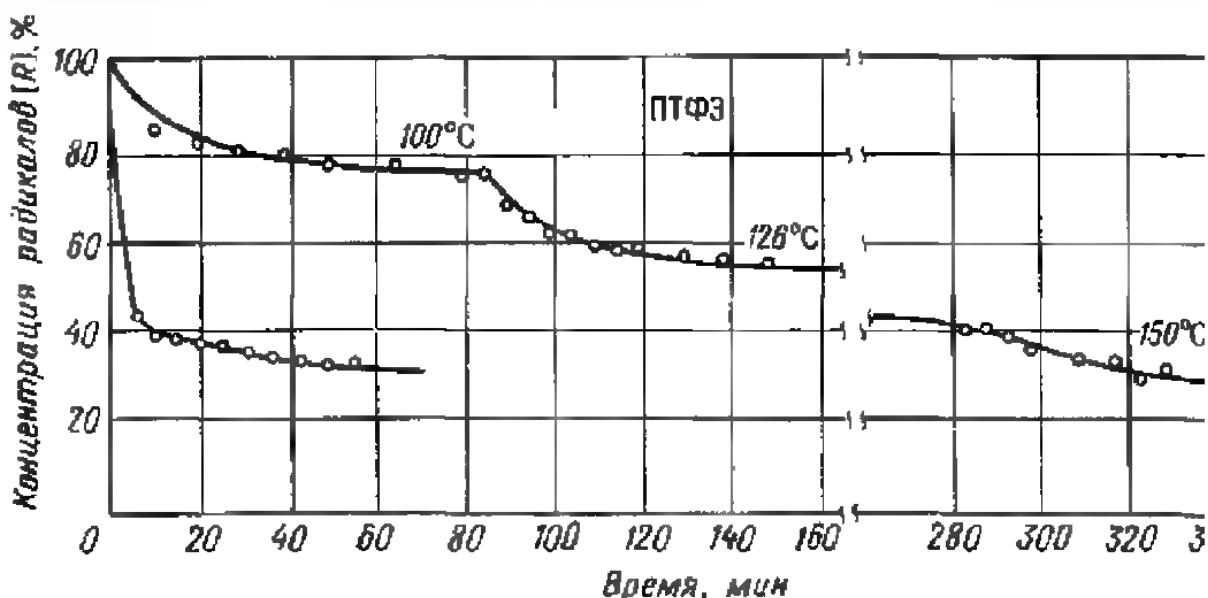


Рис. 8.39. Кинетика ступенчатой рекомбинации радикалов в политетрафторэтилене [87].

с корцевым активным центром [87] (см. гл. 7). Как видно, ступенчатое изменение концентрации радикалов характерно для совсем разных систем. Кинетические кривые такого типа — общее свойство твердых тел.

Интересную аналогию ступенчатой рекомбинации радикалов наблюдали при радиационной полимеризации твердого акрилонитрила в каналах комплекса с мочевиной [88]. Соответствующую реакцию проводят в каналах инертной матрицы — мочевины. Кинетические кривые постполимеризации при различных температурах показаны на рис. 8.40. В этом эксперименте замороженную при  $-196^{\circ}\text{C}$  систему акрилонитрил — мочевина

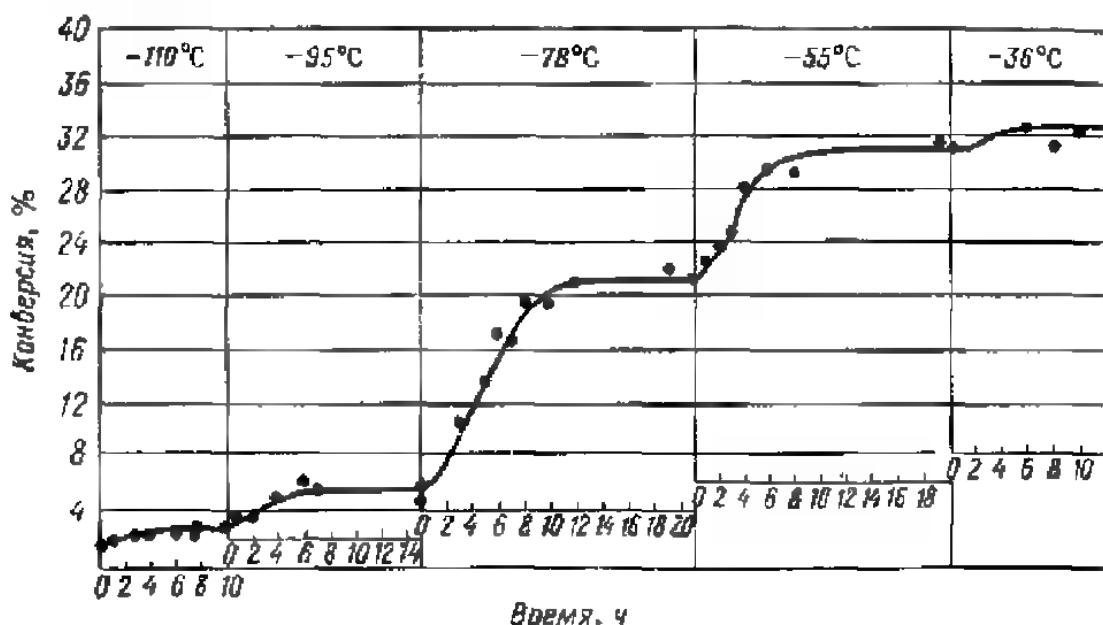


Рис. 8.40 Кинетика ступенчатой постполимеризации акрилонитрила в каналах комплекса с мочевиной [88].

Образец облучался радиоактивным  $^{60}\text{Co}$  (1.8 крад) при  $-196^{\circ}\text{C}$ .

подвергали действию гамма-лучей радиоактивного  $^{60}\text{Co}$  ( $6,38 \cdot 10^4$  рад/ч), а затем нагревали до различных температур. Из рисунка видно, что выход полимера увеличивается до определенного уровня при каждой температуре, т. е. полученная концентрационная зависимость обратна ступенчатой диаграмме рекомбинации радикалов.

■ Гл. 3 было показано, что кинетическая кривая гибели захваченных в полимере электронов также имеет ступенчатый характер. Ступенчатая кинетика была обнаружена и при исследовании процесса фотоотбеливания радиотермолюминесцентного пика (см. рис. 3.29 гл. 3).

Для интерпретации ступенчатого характера спада концентрации радикалов при их рекомбинации в органических твердых телах предложены два механизма. Согласно механизму, предложенному Доулом и Килингом [89], радикалы могут мигрировать по кристаллу или вдоль полимерных цепей аналогично экситонам. Чтобы объяснить наблюдаемые кинетические кривые, длина основного интервала миграции должна составлять 200—

500 А. До сих пор не имеется прямого экспериментального доказательства этого предположения.

Второй механизм ступенчатой гибели радикалов в твердых телах основан на предположении [90], согласно которому радикалы реагируют с электронами, захваченными после облучения или механической деструкции и впоследствии высвобождающимися из ловушек. Как отмечалось в гл. 3, такие процессы

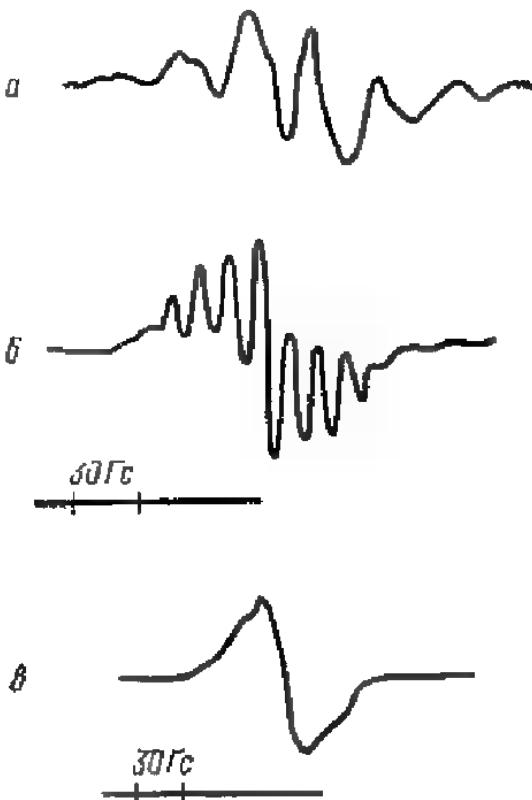


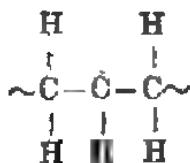
Рис. 8.41. Превращения свободных радикалов в полиэтилене [93].

а — спектр алкильного радикала, записанный после облучения доизотилена при 77 К радиоактивным  $^{60}\text{Co}$ ; б — спектр алкильного радикала, записанный при 150 К; в — спектр фенилкарбонильного радикала, записанный после продолжительного выдерживания при комнатной температуре

возможны — их протекание обнаружено в различных системах. В пользу данного механизма говорит наблюдаемая прямолинейная зависимость концентрации радикалов от обратной температуры. Если допустить, что высота ступеньки  $\Delta R$  пропорциональна полному числу электронов, высвобождаемых из ловушек, по наклону этой линии можно определить среднюю энергию активации захвата электронов. Например, в случае политетрафторэтилена [87] и полихлортрифторметилена [91] экспериментальная энергия активации захвата электронов найдена близкой к 0,1 эВ (2,2 ккал/моль), что достаточно хорошо соглашается с результатами по фотопроводимости и проводимости, индуцированной излучением, а также с измерениями контролируемого тока объемных зарядов [92].

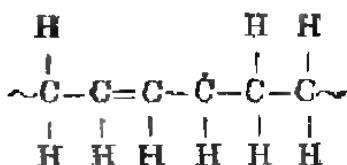
Наряду с изменением концентрации при определенных температурах, вообще говоря, возможна и деформация структуры

захваченных радикалов. В качестве примера на рис. 8.41 показан спектр ЭСР полиэтилена, записанный после облучения при 77 и 150 К. Видно, что спектр изменяется в зависимости от температуры. Облучение при 77 К приводит к образованию алкильных радикалов [93]



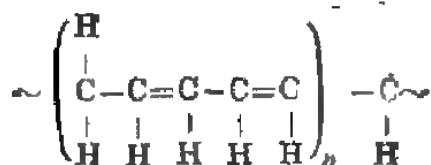
спектр которых плохо разрешен (рис. 8.41, а) вследствие взаимодействий между  $\text{l}\alpha$ - и  $4\beta$ -протонами. Спектр радикалов, захваченных в аморфной и кристаллической фазах, разрешен еще хуже, поскольку кроме контактного сверхтонкого взаимодействия между неспаренным электроном и протоном (см. гл. 7) оказывается также существенным диполь-дипольное взаимодействие, которое зависит от ориентации спинов. Вместе с анизотропией  $g$ -фактора это вызывает негомогенное уширение спектральных линий.

При температуре около 150 К алкильные радикалы превращаются в аллильные [93]



спектр которых показан на рис. 8.41, б.

Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению степени сопряжения в полимерной цепи и образованию полицильных радикалов [93].



Спектр ЭСР этих радикалов представляет синглетную линию (рис. 8.41, в), которая не имеет сверхтонкой структуры. При помощи ультрафиолетовой спектроскопии можно проследить образование радикалов, содержащих 5—15 полиеновых группировок.

После УФ-облучения твердой фазы при температуре —196 °С аллильные радикалы снова превращаются в алкильные [93].

превращение, приводящее к образованию полимера, и физическое изменение структуры.

Изучая некоторые системы, Гарди установил [100], что кристаллические мономеры можно разбить на следующие группы в зависимости от их свойств в процессах твердофазной полимеризации:

*Мономеры группы R* (с замедляющими свойствами), которые могут полимеризоваться в своей кристаллической решетке.

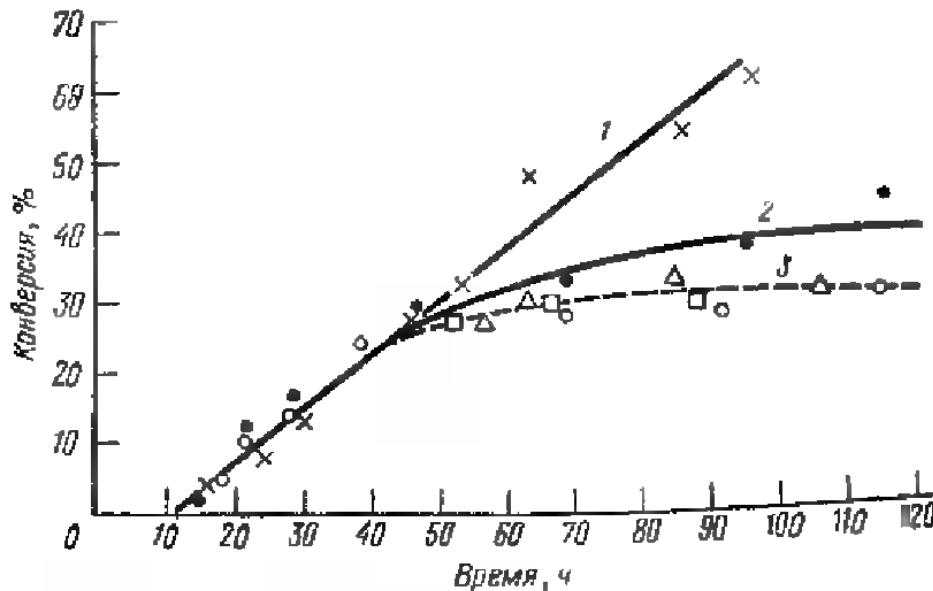


Рис. 8.45. Кривая твердофазной полимеризации мономеров с замедляющими свойствами: триоксан и неизоморфный аддукт (сукцинимид) [100].

1 — чистый триоксан; 2 — триоксан и 5% сукцинимида; 3 — триоксан и 21—40% сукцинимида.

Полимер, полученный из мономеров этой группы, имеет кристаллическую структуру и ту же симметрию, что мономер. На кинетических кривых полимеризации таких мономеров имеется участок замедления; иногда эти графики линейны. Кинетическая кривая полимеризации одного из представителей рассматриваемой группы — триоксана — показана на рис. 8.45.

*Мономеры группы A* (с ускоряющими свойствами), кристаллическая структура которых неблагоприятна для полимеризации. При полимеризации мономеров этой группы образуются аморфные полимеры. В этом случае кинетические кривые имеют участок, соответствующий ускорению процесса. В качестве иллюстрации на рис. 8.46 изображена кинетическая кривая полимеризации N-винилсукцинимида. Ускорение процесса в этой системе объясняют постоянной деструкцией кристаллической решетки в процессе реакции.

*Мономеры группы I* (с промежуточными свойствами), которые полимеризуются в собственной кристаллической решетке

вплоть до достижения определенной степени превращения (15—20 мол. %). Образующийся в этом интервале конверсий полимер имеет кристаллическую структуру. При более высоких степенях превращения кристаллический порядок нарушается и полимер становится аморфным. Соответствующие кинетические кривые имеют участок с замедлением и последующий участок с ускорением процесса. В качестве примера кривых такого типа

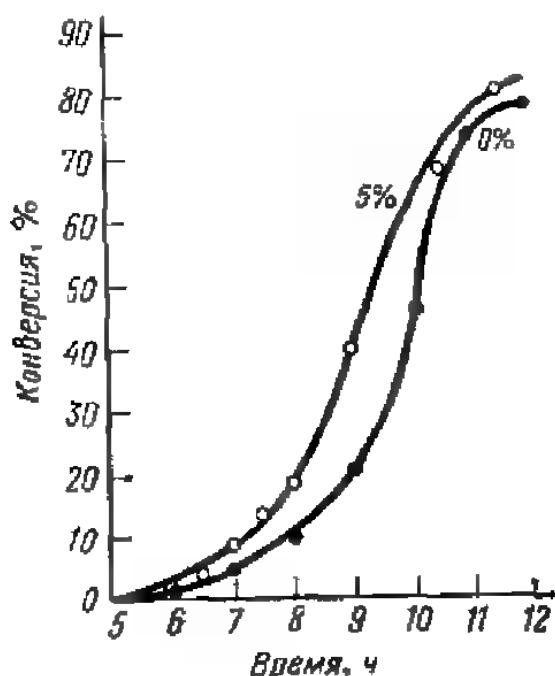


Рис. 8.46. Кривая твердофазной полимеризации мономеров с ускоряющими свойствами: N-винилсукцинид и 5 мол. % сукцинимида [100].

на рис. 8.47 приведена кинетическая кривая полимеризации виниленкарбоната.

Для изучения влияния структурных физических факторов на полимеризацию разных типов мономеров Магат, Шалиро Гарди [101] вводили в систему подходящие химические инертные добавки, которые резко изменяют физические свойства. Весьма многообещающие результаты получены при добавлении одного и того же инертного вещества к мономерам разных групп. Добавление сукцинимида (инертное вещество) к триоксану (мономер группы R) приводит к замедлению полимеризации, как видно из рис. 8.45. Однако в смеси сукцинимида с N-винилсукцинидом, принадлежащим к группе A, полимеризация ускоряется (рис. 8.46). При полимеризации виниленкарбоната (группа I) — присутствии сукцинимида скорость процесса сначала сохраняется постоянной, — затем увеличивается (рис. 8.47). Инертный аддукт, используемый в этих экспериментах, не изоморfen мономеру. Он не увеличивает скорости полимеризации мономеров группы R, поскольку образующийся полимер кристаллизуется в той же решетке. Однако при полимеризации мономеров группы A, сопровождаемой последова-

тельной деструкцией решетки, этот аддукт ускоряет полимеризацию. Если инертный аддукт изоморфен мономеру, эффект имеет обратный характер. В качестве изоморфных аддуктов наиболее подходящими оказались насыщенные аналоги мономеров [102], которые не полимеризуются в твердой фазе. Так, при полимеризации мономераmonoаллилового эфира дикарбоксипорборнена инертным изоморфным аддуктом служил монопропиоловый эфир дикарбоксипорборисна. Хотя кинетическая кривая

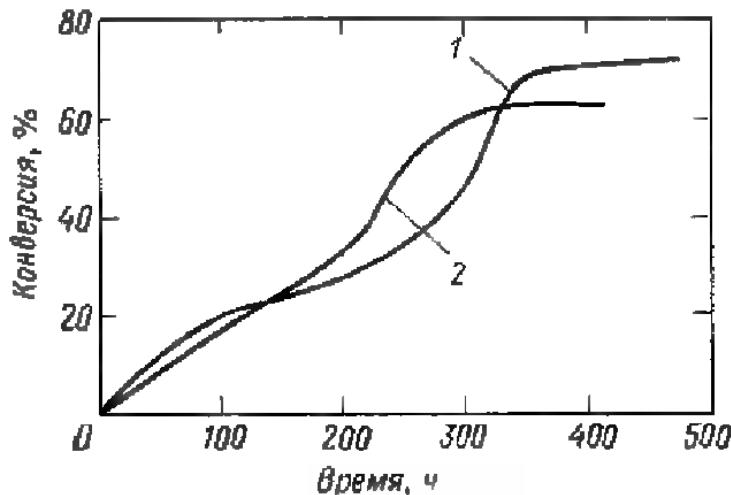


Рис. 8.47. Кривая твердофазной полимеризации мономеров с промежуточными свойствами: винилиденкарбонат и 3 мол.% сукцинида.

1—чистый винилиденкарбонат, 2—винилиденкарбонат и 3 мол.% сукцинида.

полимеризации этого мономера имеет ускоряющий характер, добавление инертного аддукта снижает скорость процесса, поскольку он образует свою кристаллическую решетку и физически блокирует реакцию. Влияние физической структуры твердой фазы на кинетику реакций исследовалось также в системах, содержащих инициаторы или ингибиторы. Такие системы являются трехкомпонентными и состоят из инициатора (или ингибитора), мономера и полимера [103].

Увеличение содержания полимера в системе при протекании реакции полимеризация можно было бы проследить при помощи фазовой диаграммы, которая характеризует постоянное изменение физической структуры. Более сложным процессом является твердофазная сополимеризация, когда в системе присутствуют два мономера. Твердофазная сополимеризация некоторых пар мономеров изучалась в работах [104].

Рассмотренные выше примеры показывают, что кинетика реакций в твердой фазе всегда определяется двумя наборами параметров, характеризующими физические и химические свойства системы. Имея по этой причине до сих пор еще не раз-

работан кинетический формализм, который позволил бы описывать твердофазные процессы столь же последовательно, как и реакции в газах и растворах.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сэтер Дж., Электронная структура молекул, «Мир», М., 1965.
2. Van Gool W., Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids, Academic Press, New York, 1966.
3. McCrone C. W., Polymorphism, in Physics and Chemistry of the Organic Solid State (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1965, Vol. II, p. 725.
4. Eckstein B., Glashütten Ber. 39, 455 (1966).
5. Eckstein B., Mat. Res. Bull. 3, 199 (1968).
6. Peibst H., Z. Phys. Chem., 216, 304 (1961).
7. Cohen M. H., Turnbull D., J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959); Williams M. L., Landell R. F., Ferry J. D., J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955); Doohitte A. K., J. Appl. Phys., 22, 1471 (1951).
8. Timmermans J., J. Phys. Solids, 18, 1 (1981).
9. Andrew E. R., Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge Univ. Press, 1954; Aston I. G., Stottlemeyer Q. R., Murray G. R., J. Am. Chem. Soc., 82, 1281 (1960).
10. Westrum E. F., Jr., McCullough J. P., Thermodynamics of Crystals in «Physics and Chemistry of Organic Solid State» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1963, Vol. I; McCullough J. P., Pure and Appl. Chem., 2, 221 (1961).
11. McCullough J. P., Finke H. L., Messerly J. F., Todd S. S., Kincheloe T. C., Waddington T. C., J. Phys. Chem., 61, 1105 (1957).
12. Finke H. L., Scott D. W., Gross M. E., Messerly J. F., Waddington G., J. Am. Chem. Soc., 78, 5469 (1956).
13. Cullity B. D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1956.
14. Bodor G., Faserforsch u. Textillechnik, 18 (2), 87 (1967).
15. Müller G. W., Appl. Polym. Simpos., No 10\_35 (1969).
16. Woodward A. E., Sauer J. A., Mechanical Relaxation Phenomena in «Physics and Chemistry of Organic Solid State» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1965, Vol. II, p. 637.
17. Smyth Ch. P., Dielectric Phenomena in «Physics and Chemistry of the Organic Solid State» (eds. D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger), Interscience, New York, 1963, Vol. I, p. 697.
18. Cole K. S., Cole R. H., J. Chem. Phys., 9, 341 (1941); Davidson D. W., Cole R. H., J. Chem. Phys., 19, 1484 (1951).
19. Havriliak S., Jr., Negami S., Polymer, 10, 859 (1969).
20. Williams M. L., Ferry J. D., J. Polym. Sci., 11, 169 (1953); Havriliak S., Negami S., Polymer, 8, 161 (1967).
21. Hedvig P., Paper presented at the IUPAC Microsymposium on PVC, Prague, 1970, Müanyag és Gunii, 7, 283 (1970).
22. McCrum N. G., Read B. E., Williams G., Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley, New York, 1967.
23. Sauer J. A., Saba R. G., Macromol. Sci., A3 (7), 1217 (1969); Михайлов Г. П., Борисова Т. Н., Полимеры, 2, 387 (1961).
24. Михайлов Г. П., Бурштейн Л. Л., Краснов Л. В., BMC, 7, 870 (1955).
25. Hedvig P., Electrical Conductivity and Polarization in Plastics. Elektromos vezetés és polarizáció műanyagokban (in Hungarian), Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.
26. Powles J. G., Williams D. E., Smyth C. P., J. Chem. Phys., 21, 136 (1953).

Значение определителя вычисляют по формуле

$$\det A = \sum_{j=1}^n a_{ij} A^{ij}, \quad (\Pi-12)$$

где  $A^{ij}$  — алгебраические дополнения элемента  $a_{ij}$ , которые определяются как

$$A^{ij} = (-1)^{i+j} A_{ij}, \quad (\Pi-13)$$

где  $A_{ij}$  — минор элемента  $a_{ij}$ , полученный из  $A$  вычеркиванием  $i$ -й строки и  $j$ -го столбца.

Если произведение двух квадратных матриц равно

$$AB = C,$$

то

$$\det A \times \det B = \det C. \quad (\Pi-14)$$

8. Транспонированную матрицу получают заменой столбцов на строки. Элементы транспонированной матрицы равны

$$(A^t)_{ij} = a_{ji}, \quad (\Pi-15)$$

9. Присоединенной к квадратной матрице называют матрицу, элементы которой равны

$$(A_J)_{ij} = A^{ji}, \quad (\Pi-16)$$

где  $A^{ji}$  — алгебраические дополнения элемента  $ji$  матрицы  $A$ , определяемые формулой (П-13). Присоединенная матрица  $A_J$  обладает следующим свойством:

$$(A_J A)_{ik} = \det A \delta_{ik}. \quad (\Pi-17)$$

10. Матрицу  $A^{-1}$  называют обратной квадратной матрице  $A$ , если

$$A^{-1} A = A A^{-1} = 1.$$

Элемент  $ij$  обратной матрицы равен

$$(A^{-1})_{ij} = \frac{A^{ji}}{\det A}. \quad (\Pi-18)$$

Очевидно, что обратную имеют только несингулярные матрицы, поскольку для сингулярных матриц  $\det A = 0$ .

11. Матрицей, комплексно сопряженной  $A$ , называют матрицу  $A^*$ , элементы которой равны

$$(A^*)_{ij} = a_{ij}^*, \quad (\Pi-19)$$

где  $a_{ij}^*$  комплексно сопряжены с  $a_{ij}$ .

12. Сопряженной комплексной матрицей  $A$  называют матрицу, определяемую следующим образом:

$$(A^\dagger)_{ij} = a_{ji}^* = (A^*)_{ji}. \quad (\Pi-20)$$

Матрица, равная сопряженной

$$A = A^*, \quad (\Pi-21)$$

называется *самосопряженной* или *эрмитовой*.

13. Квадратную матрицу называют *симметрической*, если

$$A_{ij} = A_{ji}, \quad (\Pi-22)$$

14. Квадратную матрицу называют *ортогональной*, если

$$A = A^{-1},$$

т. е.

$$AA = I.$$

(\Pi-23)

15. Унитарной называют матрицу, для которой

$$A = A^* = A^{-1},$$

т. е.

$$A^*A = AA^* = I.$$

(\Pi-24)

16. Следом квадратной матрицы называется сумма ее диагональных элементов:

$$\text{tr } A = \sum_{i=1}^n a_{ii}, \quad (\Pi-25)$$

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адиабатическое быстрое прохождение** 236  
**Азот** 97, 194, 230, 383, 386  
**Акролеин** 354  
    УФ-спектр 354  
**Активированный (переходный) комплекс** 422  
**Аммоний оксалат** 562  
**Аниацетрия молекул, магнитикан** 368  
**Анилини** 386  
    распределение электронной плотности 386  
**Аннигиляция позитронов, угловая корреляция** 111  
**Антрацен** 146, 544, 556, 559  
    анион-радикал 456  
    катион-радикал 455  
    распределение электронной плотности в радикалах 455  
**Ароматические радикалы** 443  
    вырожденные и невырожденные состояния 443  
    получение 444  
    энергия MO 446  
    эффект введения метильных заместителей 451  
**Атом водорода** 174  
**Атомные волновые функции** 192  
**Атомные единицы** 180  
**Атомные термы** 177  
    спин-орбитали 184  
**Ацетилен** 97, 323, 388, 390  
    фотоэлектронный спектр 97  
    фторзамещенный 390  
    энергия связи 326  
    эффективные заряды 388, 390  
**Ацетон** 95, 96  
    фотоэлектронный спектр 95
- Бека — Гоудсmitта** эффект 205  
**Бензол** 165, 167, 237, 326, 332, 336, 385, 478, 482, 555  
    молекулярные орбитали 332  
    потенциал ionизации 385  
    структуры Кекуле 326  
    уровни энергии π-электронов 330  
    энергия делокализации 332
- 1,2-Бензантрацен** 483  
**Бифенил** 482  
**Блоки функция** 69, 142  
**Больцманова закон распределения** 46  
**Бора магнетон** 35, 111  
**Бром** 194  
**Бромбензол** 197  
**Бутадиен**  
    свободные валентности 340  
    уровни энергии π-электронов 330  
    энергия делокализации 331  
**n-Бутан** 385  
    трет-Бутила гидроперекись 487
- Валентность свободная** 334, 339  
**Взаимных связей метод (метод ВС)** 320, 404  
**Вариационный принцип** 49, 317  
**Векторная интерпретация волновых функций** 45  
**Векгорнан модель**  
    пространственного квантования момента импульса 33  
    LS-связь 197  
    jj-связь 197  
    эффекта Зеемана 202  
**Взаимодействие электронных моментов с вращением** 294  
**Водород** 191, 230, 383, 386  
**Водородоподобные орбитали** 174, 180, 183, 192  
**Волновая функция**  
    векторная интерпретация 45  
    кристалла 524  
    многоэлектронного атома 181, 185  
    осциллятора 25  
    свободной частицы 20

- Волновая функция**  
фононов 532  
частицы в центральном поле 176  
экзитона 525
- Волновой пакет** 25
- Вращательно-колебательные состояния** 291
- Вращательные уровни энергии** 289, 293  
правила отбора при дипольных переходах 290, 293
- Вращение молекул** 288, 292
- Гайтлера — Лондона** волновая функция 321
- Гацилитона**  
матрица 47  
функция 22
- Гамильтониан**  
осцилятора 292  
свободной частицы 23
- Гамметта** означения 359
- Гартмана** дисперсионная формула 213
- Гауссова форма линии в спектре ЭСР** 117
- Гейзенберга** принцип неопределенности 21, 36
- Гелий** 194
- Гексан** 167
- Гиакометти — Нордио — Павана** уравнение для постоянной расщепления на протоне 448
- Гибридизация** электронных состояний 323
- Гиромагнитное отношение**  
для электрона 119  
для ядра 228
- Голиа** элемент 305
- Границная орбиталь** 487
- Групповая скорость** 30
- Гунда** правила в атомной спектроскопии 201
- Двойной микроволново оптический резонанс** 303
- Двойной электрон-ядерный резонанс** 131, 242
- Двойной электрон-электронный резонанс** 137
- Дебая — Уоллера** фактор 264
- Делокализация** энергии 484
- Детектирование** свободных и связанных электронов 146
- Дефекты** решетки 500, 538
- Диамагнитное экранирование** 230, 355
- Дипольные моменты** 301, 314, 391, 392
- Дираха** уравнение 97
- Диспергирующие элементы** 216, 305
- Дифенилпякрилгидразина** радикал 120  
сверхтонкое расщепление в спектре ЭСР 122
- Диффузия** экзитонов 545, 557
- Диэлектрическая деполяризационная спектроскопия** 158
- Дизлектрическая релаксация** 393
- Длина связи** 338
- Заряд связи** 346
- Захваченные электроны** 150
- Земляни** эффект 202, 210, 252
- Зоны валентная и проводимости в полупроводниках** 70, 142
- Излучение**  
дипольное 39  
когерентное 44
- Изомерный сдвиг** в мессбауэровской спектроскопии 265
- Импульс** 31
- Импульса** момент 31, 33, 36
- Импульсный фотолиз** 424
- Индуктивные эффекты** 341, 465
- Индукционное испускание** 42
- Интегралы** кулопотенциальный и обменный 187, 318
- Инфракрасная спектроскопия** 304
- Инфракрасное излучение** 57
- Иод** 230
- Иодбензол** 167
- 1-Иодексан** 167
- Ионизация** потенциалы 383
- Ионный характер связи** 101, 259, 261, 346
- Источники** фононов 59, 61, 75
- Квадрупольного взаимодействия** постоянная 249, 260
- Квадрупольный момент** ядра 246, 249
- Квантовомеханическое среднее** 38
- Квантовые числа** 176
- Кислород** 194, 230, 383, 386
- Клейна — Нашими** формула 91
- Колебания**  
двуатомных молекул 282  
многатомных молекул 286  
нормальные 286
- Колебательные моды**  
веерные 308  
группы  $\text{CH}_2$  308  
 крутильные 309  
мягтиковые 308  
молекулы  $\text{CO}_2$  285

Разрешение спектров ЭСР свободных радикалов . . . . .	419
<b>7.2. Практические методы получения спектров ЭСР свободных радикалов . . . . .</b>	<b>423</b>
Метод струи . . . . .	423
Электролиз . . . . .	424
Импульсный фотолиз . . . . .	424
Действие излучения высокой энергии . . . . .	425
Метод захвата радикалов . . . . .	426
Двойной электрон-ядерный резонанс . . . . .	427
Измерение времен электронной спиновой релаксации . . . . .	427
Импульсные методы . . . . .	429
Определение зрака постоянной сверхтонкого взаимодействия . . . . .	429
<b>7.3. Алифатические радикалы . . . . .</b>	<b>430</b>
Радикалы типа $R_1-\text{CH}-R_2$ . . . . .	431
Радикалы типа $R_1-\text{CF}-R_2$ . . . . .	435
Радикалы типа $R_1-\text{NO}-R_2$ . . . . .	439
Другие алифатические радикалы . . . . .	441
Окисные и перекисные радикалы . . . . .	442
<b>7.4. Ароматические радикалы . . . . .</b>	<b>443</b>
Вырожденные и невырожденные состояния радикалов . . . . .	445
Радикалы четных альтернантных углеводородов . . . . .	446
Ион-радикал бензола . . . . .	449
Эффекты, обусловленные введением метильных заместителей . . . . .	451
Ион-радикалы нафталина и высших полиненасыщенных соединений . . . . .	453
Антрацен . . . . .	455
Радикалы нечетных альтернантных углеводородов . . . . .	458
Радикалы неальтернантных углеводородов . . . . .	461
Тропенильные радикалы . . . . .	462
Эффекты, обусловленные введением гетероатома . . . . .	464
Оксифенильные радикалы . . . . .	466
Радикал дигидропиразина . . . . .	468
<b>7.5. Реакции свободных радикалов . . . . .</b>	<b>470</b>
Экспериментальное изучение кинетики реакций свободных радикалов . . . . .	472
Принцип наименьшего движения . . . . .	473
Общая формулировка кинетовохимического метода при рассмотрении кинетики реакций . . . . .	475
Реакционная способность. Статический подход . . . . .	476
Концепция энергии локализации . . . . .	478
Концепция энергии делокализации . . . . .	484
Реакционная способность ион-радикалов . . . . .	485
Радикальная полимеризация . . . . .	487
Общее рассмотрение межмолекулярных взаимодействий в рамках метода MO . . . . .	489
Список цитируемой литературы . . . . .	493
Список специальной литературы . . . . .	496
<b>Глава 8 ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ . . . . .</b>	<b>498</b>
<b>8.1. Строение и молекулярная подвижность в органических твердых телах . . . . .</b>	<b>499</b>
Полиморфизм . . . . .	500
Стеклообразные системы . . . . .	500
Пластичные кристаллы . . . . .	503
Фазовые переходы в органических твердых телах . . . . .	505
Переходы, сопровождаемые изменением структуры кристалла . . . . .	505
Измерение молекулярной подвижности . . . . .	508
Механическая релаксация и диэлектрическая релаксация . . . . .	509

Ядерный магнитный резонанс . . . . .	516
Прочие методы . . . . .	519
Многокомпонентные системы . . . . .	521
<b>8.2. Коллективные состояния кристалла: экзитоны, фононы и поляритоны</b>	<b>522</b>
Электронно-колебательные состояния. Иллюстративный пример: двумерный комплекс . . . . .	526
Экситон Ванье . . . . .	530
Фононы . . . . .	532
Экситонно-фотонная система. Поляритон . . . . .	534
Конфигурационное взаимодействие состояний кристалла . . . . .	536
Захват и ионизация экзитонов . . . . .	537
<b>8.3 Процессы переноса энергии . . . . .</b>	<b>539</b>
Дипольный резонансный перенос энергии . . . . .	541
Перенос энергии синглетного возбуждения. Сенсибилизированная флуоресценция . . . . .	543
Перенос энергии триплетного возбуждения. Сенсибилизированная фосфоресценция . . . . .	544
Диффузия триплетных экзитонов . . . . .	545
Измерение времени жизни триплетных экзитонов . . . . .	546
Измерение коэффициента диффузии триплетных экзитонов . . . . .	547
Изучение триплетных экзитонов методом ЭСР . . . . .	550
Экзитоны и носители заряда в органических твердых телах . . . . .	555
<b>8.4 Реакции в твердом теле . . . . .</b>	<b>559</b>
Реакции свободных радикалов в твердых телах . . . . .	561
Реакции заряженных частиц в твердых телах . . . . .	566
Твердофазная полимеризация . . . . .	569
Экспериментальные проблемы . . . . .	570
Влияние кристаллической структуры на процесс твердофазной полимеризации . . . . .	571
Список цитируемой литературы . . . . .	575
Список специальной литературы . . . . .	578
<b>Приложение. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАТРИЧНОЙ АЛГЕБРЫ . . . . .</b>	<b>580</b>
<b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . .</b>	<b>584</b>

4.4. Вероятности переходов . . . . .	207
Правила отбора при электрическом дипольном переходе в случае водородоподобных орбиталей . . . . .	208
Правила отбора при электрическом дипольном переходе в случае многоэлектронного атома . . . . .	209
4.5. Экспериментальные исследования атомов и ионов . . . . .	211
Эмиссионная спектроскопия . . . . .	212
Разложение света при помощи призмы . . . . .	213
Дисперсия при прохождении света через решетку . . . . .	216
Спектрометры для измерения поглощения . . . . .	217
Список цитируемой литературы . . . . .	219
Список специальной литературы . . . . .	220
<b>Г л а в а 5. ЯДРА . . . . .</b>	<b>221</b>
5.1. Структура ядра . . . . .	222
Ядерная изомерия . . . . .	226
5.2. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) . . . . .	228
Экспериментальное измерение спектров ЯМР . . . . .	232
Времена ядерной релаксации . . . . .	235
Метод спинового эха . . . . .	238
Методы двойного резонанса . . . . .	242
Основные области применения спектроскопии ЯМР в органической химии . . . . .	243
5.3. Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) . . . . .	245
Температурная зависимость частот линий ЯКР . . . . .	250
Эффект Зеемана в ЯКР . . . . .	252
Экспериментальное измерение спектров ЯКР . . . . .	255
Метод квадрупольного спинового эха . . . . .	257
Основные области применения спектроскопии ЯКР . . . . .	258
5.4. Мессбаузерская спектроскопия . . . . .	263
Метод мессбаузерского рассеяния . . . . .	271
Экспериментальные методы мессбаузерской спектроскопии . . . . .	272
Основные области применения мессбаузерской спектроскопии в органической химии . . . . .	275
Список цитируемой литературы . . . . .	277
Список специальной литературы . . . . .	278
<b>Г л а в а 6. МОЛЕКУЛЫ . . . . .</b>	<b>280</b>
6.1. Вращения и колебания молекул . . . . .	280
Колебания молекул . . . . .	281
Правила отбора . . . . .	284
Обертоны . . . . .	285
Колебания многоатомных молекул . . . . .	286
Вращение молекул . . . . .	288
Вращательно-колебательные состояния . . . . .	290
Вращение сложных молекул . . . . .	292
Взаимодействие электронных моментов с вращением . . . . .	294
А-удвоение . . . . .	297
6.2. Экспериментальное наблюдение вращательных и колебательных спектров . . . . .	297
Микроволновая (СВЧ) спектроскопия газообразных молекул . . . . .	298
Определение дипольных моментов молекул . . . . .	301
Сверхтонкое квадрупольное взаимодействие . . . . .	302

Двойной микроволново-оптический резонанс . . . . .	303
Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) . . . . .	304
Аналитическое применение ИК-спектроскопии . . . . .	306
Спектроскопия комбинационного рассеяния (спектроскопия КР) . . . . .	309
Деполяризация линий КР . . . . .	312
Экспериментальное наблюдение спектров КР . . . . .	313
Вынужденное комбинационное рассеяние (вынужденное КР) . . . . .	315
<b>6.3. Электронная структура молекул . . . . .</b>	<b>316</b>
Приближенные методы квантовой химии . . . . .	316
Метод молекулярных орбиталей (метод МО) . . . . .	317
Связывающие и разрывающие орбитали . . . . .	318
Метод валентных связей (метод ВС) . . . . .	320
Гибридизация . . . . .	323
Метод резонанса . . . . .	326
Метод МО Хюкеля . . . . .	327
<b>6.4. Количественные характеристики свойств молекул в рамках метода МО ЛКАО . . . . .</b>	<b>334</b>
Электронная плотность . . . . .	334
Порядок связи . . . . .	337
Свободная валентность . . . . .	339
Индуктивные эффекты . . . . .	341
Поляризуемость . . . . .	341
Дипольные моменты . . . . .	344
Электронные спектры молекул . . . . .	348
Принцип Франка — Кондона . . . . .	350
Электронные переходы в молекулах с сопряженными связями . . . . .	351
<b>6.5. Диамагнетизм молекул. Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения . . . . .</b>	<b>354</b>
Химический сдвиг . . . . .	354
Спин-спиновое взаимодействие . . . . .	360
Классификация молекул по величине спин-спинового взаимодействия . . . . .	363
Подавление спин-спинового взаимодействия . . . . .	366
Магнитная анизотропия молекул . . . . .	368
Экспериментальное измерение спектров ЯМР . . . . .	372
Растворители . . . . .	374
Применение ЯМР для изучения строения молекул . . . . .	374
Количественный анализ . . . . .	377
Квантовохимическая интерпретация параметров спектров ЯМР . . . . .	379
<b>6.6. Экспериментальные методы определения молекулярных параметров . . . . .</b>	<b>382</b>
Экспериментальное определение структурных параметров . . . . .	383
Экспериментальное определение энергии электронных уровней в молекулах . . . . .	384
Измерение распределения электронной плотности . . . . .	385
Измерение дипольных моментов молекул . . . . .	391
Список цитируемой литературы . . . . .	394
Список специальной литературы . . . . .	396
<b>Глава 7. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ . . . . .</b>	<b>399</b>
<b>7.1. Квантовая теория свободных радикалов . . . . .</b>	<b>399</b>
Общий вид гамильтонiana свободного радикала . . . . .	400
Спиновая плотность . . . . .	403
Теория валентных связей и строение свободных радикалов . . . . .	404
Теория МО свободных радикалов . . . . .	408
Фрагмент C—CH <sub>3</sub> . . . . .	413